



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**NANÁŠENÍ KOVOVÉ VRSTVY NA KERAMICKÉ
SUBSTRÁTY PRO ÚPRAVU POVRCHOVÝCH
VLASTNOSTÍ**

TAILORING OF PHYSICAL PROPERTIES OF CERAMIC SURFACE BY THE METALLIC LAYER DEPOSITION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Dvorský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. David Salamon, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1257/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Vojtěch Dvorský**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. David Salamon, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Nanášení kovové vrstvy na keramické substráty pro úpravu povrchových vlastností

Zadání diplomové práce:

Experimentálně ověřit možnosti nanášení tenkých povlaků kovových materiálů na keramický substrát metodou bezproudého pokovování.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Vojtěch Dvorský
student(ka)

doc. Ing. David Salamon, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se soustředí na přípravu povlaku niklu na keramický (Al_2O_3) substrát. Depozice niklu byla provedena technikou bezproudého pokovování v lázni za různých kinetických podmínek. Rovněž byl zkoumán vliv rozměrů, tvarů a drsností povrchu keramických substrátů. Cílem bylo optimalizovat experimentální podmínky lázně pro přípravu tenkých homogenních kovových vrstev. Připravené povlaky niklu byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, EDX analýzy, mechanické profilometrie a pokovovací lázeň byla analyzována metodou UV-VIS spektrofotometrie. Modifikací procesu depozice bylo dosaženo souvislých povlaků niklu na keramickém substrátu a byl popsán kinetický mechanismus sledovaného experimentálního systému lázně.

ABSTRACT

The master thesis focuses on the preparation of nickel coating on ceramic (Al_2O_3) substrate. The deposition of nickel was carried out by the electroless plating method in bath at various kinetic conditions. An impact of varied size, shape and roughness on the quality of the coated surface was investigated. The main goal was to find optimized conditions of the plating process of the thin metal coatings. Prepared nickel coatings were analysed by SEM, EDX analysis, mechanical profilometry and the plating bath was analysed by UV-VIS spectrophotometry. The continuous nickel coatings were achieved by modifying the deposition process, and the kinetic mechanism of experimental conditions was described.

KLÍČOVÁ SLOVA

Niklové povlaky na keramickém substrátu, povlaky niklu a fosforu, bezproudá depozice, oxid hlinitý, kompozit keramika-kov

KEYWORDS

Nickel coating on ceramic substrate, nickel phosphorus coating, electroless plating, aluminium oxide, composite ceramic-metal

Citace tištěné práce:

DVORSKÝ, Vojtěch. *Nanášení kovové vrstvy na keramické substráty pro úpravu povrchových vlastností*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113576>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce David Salamon.

Citace elektronického zdroje:

DVORSKÝ, Vojtěch. *Nanášení kovové vrstvy na keramické substráty pro úpravu povrchových vlastností* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113576>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce David Salamon.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Upřímné poděkování patří panu doc. Ing. Davidu Salomonovi, Ph.D. za jeho vstřícnost, otevřenost a trpělivost při odborném vedení mé práce. Dále bych chtěl poděkovat mé slečně Kataríně Repiské za pomoc při vyřizování formálních povinností týkajících se této práce při mé nepřítomnosti v ČR a také za její blízkou přítomnost ve vypjatých momentech. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině zejména rodičům za podporu morální i finanční, díky čemuž jsem mohl úspěšně navštěvovat vysokou školu.

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Oxid hlinitý.....	7
2.2	Nikl.....	7
2.3	Kompozity keramika-kov.....	9
2.4	Bezproude pokovování.....	10
2.5	Úvod do problematiky chemického niklování.....	11
2.6	Detailní studie reakce chemického niklování.....	14
2.7	Použité analytické metody.....	21
3	Experimentální metody.....	24
3.1	Volba a popis zvolených keramických materiálů.....	24
3.2	Úpravy před procesem pokovování.....	26
3.3	Pokovování.....	28
3.4	Analýza lázně a naneseného povlaku.....	31
4	Výsledky.....	34
4.1	Keramické povrchy s různou drsností.....	34
4.2	Vrstvy niklu na keramickém substrátu.....	35
4.3	Měření absorpance lázně a stanovení koncentrace NiSO_4 v lázni R3.....	50
5	Diskuze.....	58
5.1	Iniciace reakce.....	58
5.2	Charakteristika vrstev niklu.....	59
5.3	Mechanismus kinetiky procesu pokovování.....	63
6	Závěr.....	73
7	Reference.....	75
8	Přílohy.....	78

1 ÚVOD

V této diplomové práci je představena příprava niklových povlaků na povrchu keramiky z oxidu hlinitého. Úkolem práce bylo navrhnout proces a jeho experimentální realizace s cílem vytvořit souvislé povlaky niklu na vzorcích oxidu hlinitého s různými rozměry, tvarem a drsností povrchu keramických vzorků. Současně mělo být dosaženo optimalizace složení pokovovací lázně a pracovních podmínek, mezi které patří čas, teplota a způsob míchání.

Depozice byla prováděna metodou bezproudého pokovování z roztoku. Bezproudé pokovování je zvoleno z důvodu depozice kovové vrstvy na keramiku, která je nevodivým substrátem, a proto nemůže být pokovování provedeno galvanicky. Samotná příprava vrstev kovu na keramice prezentována v této diplomové práci je pouze jedním krokem v delším procesu přípravy kompozitního materiálu. Tento meziprodukt je tedy vytvořen s určitou predispozicí vlastností ve snaze vyhovět požadavkům na finální kompozit. Nejedná se tedy o finální produkt, nýbrž o kovovou mezivrstvu, která se v dalším kroku procesu rozpustí v jiném kovu a tím umožní tvorbu kompaktního finálního výrobku. Účelem tedy není příprava niklového povlaku, který je po všech stránkách dokonalý, ale takového aby splňoval určitá kritéria a proces přípravy kovové vrstvy byl rychlý a levný.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V této kapitole budou představeny teoretické poznatky nezbytné pro orientaci v dané tématice. Budou prezentovány vlastnosti použitých materiálů, princip chemické reakce bezproudého pokovování a využití analytické metody.

2.1 Oxid hlinitý

Jedná se o bílou krystalickou látku amfoterního charakteru vyskytující se v mnoha krystalických modifikacích. Nejvýznamnější modifikací je α , ve které se Al_2O_3 vyskytuje přirozeně v přírodě v podobě korundu. Jeho využití je především na poli konstrukční keramiky, abraziv a v mnoha dalších aplikacích [1, 2].

Surovinou pro výrobu oxidu hlinitého je bauxit složený kromě hydratovaného oxidu hlinitého také z dalších sloučenin kyslíku s hliníkem, oxidů železa, titanu, křemíku a dalších nečistot v podobě méně zastoupených prvků. Bauxit tedy není surovinou se stálým složením a obsah jednotlivých komponent se mění v závislosti na oblasti těžby. Natěžená ruda se dále zpracovává tzv. Bayerovým procesem. Jedná se o poměrně komplikovaný proces, a proto zde bude zjednodušen a zmíněn jen ve zkratce. Nejprve se bauxit mele na jemný prášek, který se za zvýšené teploty pere v NaOH. Hydratovaný oxid hlinitý se rozpouští v roztoku za vzniku komplexu $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ a zbylý červeno hnědý kal obsahující nečistoty se odfiltruje. Roztok se ochladí a po nasypání hydroxidu hlinitého v roli krystalizačních zárodků dojde k precipitaci hydroxidu hlinitého z roztoku, ve kterém zůstávají rozpuštěné zbylé křemičitany. Pevný vykrystalizovaný hydroxid hlinitý se oddělí, promyje vodou a následně je kalcinován za tvorby oxidu hlinitého [3, 4].

Keramika na bázi oxidu hlinitého ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) je běžným a levným typem oxidové konstrukční keramiky. Vyznačuje se typickými vlastnostmi keramiky, které budou dále zmíněny níže (strana 9). Z těchto vlastností za zmínku stojí zejména nízká hustota ($3,5 - 4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [5]), vysoká teplota tání (2045°C pro α modifikaci [6]), vysoká tvrdost (9 v Mohsově stupnici), pevnost v ohybu až 500 MPa [5] a lomová houževnatost ($3,5 - 4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [5]). Mechanická pevnost a tvrdost se pak zvyšuje s vyšším obsahem oxidu hlinitého vůči „nečistotám“ (např.: SiO_2) v keramickém výrobku. Navíc přidávkou ZrO_2 do levnější korundové keramiky pak dochází ke zvýšení hodnot pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti. Do korundové keramiky je také možno přidávat karbid křemíku, nitrid křemíku, karbid titanu či karbid boru pro dosažení ještě lepších mechanických vlastností [5].

2.2 Nikl

Nikl je stříbrno lesklý přechodný kov vyskytující se v přírodě jak v ryzí podobě, tak i v podobě rud, kde mezi nejvýznamnější patří laterity a sulfidy. Je kovem feromagnetickým s Curieovou teplotou 375°C . Disponuje dobrou kujností a tažností. Navíc odolává korozivním vlivům vnějšího prostředí, kdy se za zvýšené teploty pasivuje na svém povrchu tenkou vrstvou oxidů. Elementární nikl má stejně jako prvky jeho skupiny (Pd a Pt) kubickou plošně centrovanou krystalickou strukturu. Vyznačuje se vysokou hustotou $8,908 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (při 20°C) a také teplotou tání 1455°C . Nevýhodou niklu je jeho toxicita. V důsledku nekompletního obsazení d-orbitalu ve valenční vrstvě se může ve sloučeninách

vyskytovat v mnoha oxidačních stavech: -I, 0, II, III a IV. Nejběžnější je mocenství Ni^{+2} , které je využíváno především v chemii jeho vodných roztoků. Nikl odolává působení alkálií, roztaveným alkalickým kovům, také solím včetně chloridů i sloučeninám obsahujícím halogeny, a to i za zvýšených teplot [7, 8].

Nikl se vyrábí odlišnými způsoby v závislosti na typu natěžené rudy. Zde není namístě rozebírat způsoby jeho těžby a konkrétního zpracování, nýbrž bude jen zmíněno, že již připravený nikl se musí pro získání jeho čisté podoby přecistit, čehož je dosaženo dvěma způsoby, a to buď elektrolytickou rafinací anebo Mondovým procesem. Při elektrolytické rafinaci je dosaženo až 99,9% čistoty niklu a až 99,95 % v případě užití Mondova procesu [7, 9].

Využití nachází nikl především v podobě ochranných antikoročních povlaků na kovech s nižší korozní odolností. Dále je využíváno jeho přidavku v roli legujícího prvku do různých typů slitin nebo při výrobě chemického vybavení využívaného v alkalickém prostředí. Kromě korozivní odolnosti, která je jeho hlavní aplikací, nachází nikl své uplatnění jako součást galvanických článků nebo jako katalyzátor [7, 10].

Nikl je přechodný kov ležící spolu s železem a kobaltem ve čtvrté periodě, VIIIB skupině periodické soustavy prvků. Z těchto třech zmíněných kovů je oxidačně nejstabilnější, odolává atmosférickým vlivům, a to i za zvýšené teploty v prostředí kyslíku. Speciální reakcí bezproudé depozice v roztoku lze připravit niklové povlaky i na nevodivé substráty jako je například korundová keramika. Z tohoto důvodu je nikl díky svým antikoročním vlastnostem a způsobem přípravy ideálním kandidátem pro tvorbu kovové vrstvy na povrchu keramiky, která bude odolávat působení kyslíku i za vyšších teplot, a přitom může vytvořit stabilní slitinu s dalším kovem.

Nikl ochotně tvoří slitiny s ostatními kovy. Přidavkem prvků v jednotkách až desítkách hmotnostních procent do čistého niklu jsou produkovány tzv. vysokoteplotní slitiny neboli superslitiny (anglicky superalloys). Mezi tyto prvky patří: Cr, Co, Mo, W, Nb, Al, Ti, Ta, Fe, Hf, (C, B a Zr). Přičemž obsah chromu, kobaltu a wolframu se pohybuje alespoň v okolí 10 hm. %, ostatní zmíněné prvky jsou pak přítomny většinou v jednotkách hm.% nebo i v množstvích menších (prvky uvedené v závorce výše). Především pak obsah chromu je zpravidla vyšší u odlévaných superslitin. Počet legujících prvků ve slitině se průměrně pohybuje okolo osmi. Superslitiny se vyznačují výbornou odolností vůči mechanické a chemické degradaci při teplotách blízkých jejich bodům tání. Tímto převyšují například wolfram, který je při takto vysokých teplotách křehký a lehce oxiduje. Proto tyto slitiny nacházejí uplatnění na poli vysokoteplotních aplikací, kde často musí odolávat i vlivům náročnějšího korozivního prostředí po dobu obrovského množství cyklů. Jde tedy především o plynové turbíny, turbíny pro výrobu elektřiny nebo součásti proudových motorů. Použití niklu jako základu těchto slitin spočívá především v jeho vhodné kubické plošně centrované krystalické struktuře, rozumným ekonomickým nákladům a nízké rychlosti tepelně aktivovaných procesů [11, 12].

2.3 Kompozity keramika-kov

Keramika a kov jsou dva typy materiálů lišící se navzájem svými vlastnostmi. Proto je vhodné nejprve představit klasické vlastnosti keramiky a kovu a teprve následně okomentovat, jakým způsobem mohou být tyto vlastnosti využívány tak, aby vytvořili kompozitní materiál s vlastnostmi novými.

Klasická keramika má vysoký bod tání, vysokou tuhost, vysokou pevnost za zvýšené teploty i v tlaku, vysokou tvrdost a otěruvzdornost, dobrou chemickou odolnost, nízkou hustotu a dobré dielektrické vlastnosti. Naopak nevýhodné vlastnosti keramiky jsou její křehkost a citlivost na tepelné rázy [1]. Kovy jsou typické svým kovovým leskem a odrazivostí viditelného záření. Ale především jsou dobře tvárné (kujné) a vykazují velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost. Dále disponují vlastnostmi (mimo alkalických kovů a kovů alkalických zemin) v podobě vysoké hustoty a ve většině případů také vysokou teplotou tání a varu. Z mechanických vlastností mají nižší tvrdost než klasický keramický materiál, ale zpravidla dosahují vyšší pevnosti [7, 13].

Kombinací těchto materiálů je vytvořen kompozit, kde keramika tvoří úlohu výztuže a kov matrice. Při návrhu takového materiálu musí být myšleno především na typ, množství či velikost jednotek výztuže, která má být použita v kombinaci se správnou volbou kovové matrice. Kompozitní materiály jsou založeny na synergii vlastností, kde vlastnosti výsledného kompozitu by měly být výhodnější než vlastnosti samotných oddělených složek. Samotné lehké slitiny kovů mají nižší elastický modul, vyšší koeficient tepelné roztažnosti a nižší otěruvzdornost v porovnání s běžnou ocelí. Naopak při jejich vyztužení keramickými vlákny či částicemi je dosaženo vyššího elastického modulu, nižšího koeficientu tepelné roztažnosti a také nižší váhy výsledného kompozitu. Tyto materiály nacházejí uplatnění například v částech turbín, kde díky své nižší hmotnosti šetří energii potřebnou k dodání do systému. Použité vstupní materiály ovlivňují metodiku přípravy kompozitu, která je specifická pro každý daný případ. Nicméně mezi základní techniky přípravy se řadí gravitační lití, prášková metalurgie, rozstřikování (spray casting) nebo stlačené lití (anglicky squeeze casting), což je kombinací gravitačního lití a tváření. Po následujících procesech často následují další úpravy, jako například extruze či válcování. Současná omezení při výrobě kompozitu jsou například neochota kovu dostatečně smáčet keramickou výztuž, dále komplikovanost samotné přípravy, kdy oba materiály potřebují ke zpracování rozdílné teploty a odlišné podmínky. Například keramika špatně reaguje na tepelné šoky, kdy při rychlém chlazení praská. Z důvodu zmíněných omezení je potřeba přicházet s řešeními, které tyto rozdílné vlastnosti potlačí. Například při neochotě smáčení, vytvořit na keramickém povrchu vrstvu, která zajistí dobrou adhezi matrice k této mezi vrstvě a zaručí tak vznik kompaktního kompozitního materiálu [14, 15, 16].

Kompozitní materiály systému keramika (výztuž) – kov (matrice) nalézají aplikaci v mnoha rozličných oblastech. Příkladem mohou být písty (nízká váha, odolnost proti otěru za vysokých teplot), hlavy válců a další součásti v motorech různých typů, golfové zboží, hrot šroubováku (nízká váha, odolnost proti abrazi), letecké materiály (vysoká specifická pevnost, nízká tepelná roztažnost) nebo rám jízdního kola (nízká váha, vysoká specifická tuhost) [14, 15].

2.4 Bezproude pokovování

Tímto procesem je možné vylučovat některé kovy z vodných roztoků za vzniku jejich kontinuálních vrstev. Bezproude pokovování je významné v technické praxi a lze jej rozdělit do tří základních kategorií:

- 1) Vylučování iontovou výměnou (imerzní pokovování)
- 2) Kontaktní pokovování
- 3) Redukční pokovování

Vylučování iontovou výměnou (imerzní pokovování)

Imerzní pokovování je založeno na rozdílném elektrodovém potenciálu kovů účastnících se reakce. Kde kov s pozitivnějším potenciálem se redukuje ze sloučenin za vzniku elementárního prvku, zatímco kov s negativnějším potenciálem je oxidován za vzniku sloučeniny rozpustné v roztoku. Standardní elektrodové potenciály jsou tabelované hodnoty (Tabulka 1) a čím větší rozdíl potenciálů mají kovy účastníci se reakce, tím rychleji reakce probíhá. Touto metodou však lze připravit pouze tenké vrstvy kovu, protože po vytvoření kontinuální vrstvy elektropozitivnějšího kovu na povrchu kovu se zápornější hodnotou elektrodového potenciálu vymizí potenciálová diference a reakce se zastaví [17].

Asi nejznámějším příkladem tohoto typu reakce je cementace mědi (1).



Tabulka 1: Standardní elektrodové potenciály vybraných kovů při teplotě 298 K [18]

kov	E° [V]
Cu/Cu ⁺	+ 0,52
Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
H/H ⁺	0,00
Ni/Ni ²⁺	- 0,23
Fe/Fe ²⁺	- 0,44
Al/Al ³⁺	- 1,66

Kontaktní pokovování

Tento způsob pokovování se využívá v případech, kde je za cíl kladena příprava tlustších vrstev či se musí překonat problém s příliš malým rozdílem standardních elektrodových potenciálů kovů účastnících se reakce. Nastolený problém je řešen účastí dalšího tzv. pomocného kovu s velkým negativním potenciálem, který svou přítomností vytvoří dostatečný rozdíl potenciálů pro chod celé reakce. Spojením kovové součásti, která se má oxidovat a pomocného kovu, se kovová součást dostane na hodnotu blízkou potenciálu pomocného kovu a oba tyto kovy budou oxidovány a budou se rozpouštět v roztoku. Naopak nejelektropozitivnější kov účastnícím se reakce v podobě rozpustné látky bude z roztoku redukován a bude vylučován na obou součástech oxidovaných kovů. Pro názornost lze jako příklad uvést poměďování oceli s použitím hliníku v roli pomocného kovu uvedeného v Rovnici (2)[17].



Redukční pokovování

Tento způsob pokovování je nejrozšířenějším z již zmíněných bezproudých metod a dají se jím připravit povlaky kovu jak na kovových, tak i nekovových materiálech. V porovnání se dvěma předchozími metodami se po chemické stránce jedná o proces složitější, protože se ho účastí více látek, které zastupují specifické funkce. Opět se jedná o redukci kovu z roztoku, kde však kromě rozpustné látky poskytující výsledný kovový povlak nevystupuje další kov s elektronegativnějším standartním potenciálem, který by se oxidoval, nýbrž depozici kovového povlaku zde umožňuje oxidující se sloučenina vystupující v roli redukčního činidla. Kromě již zmíněného redukčního činidla a sloučeniny poskytující kov obsahuje roztok také katalyzátor, stabilizátory, komplexotvorné sloučeniny, či látky na úpravu pH. Touto metodou jsou připravovány například povlaky Ag, Cu, Ni, kde konkrétně redukční pokovování niklu bude podrobně představeno níže (strana 11 a 14) [17].

2.5 Úvod do problematiky chemického niklování

Bezprůdové chemické niklování je katalytický proces pokovování kovových či nekovových předmětů niklovým povlakem o dané tloušťce se specifickými vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout galvanickým poniklováním.

V procesu chemického niklování jsou hlavními složkami lázně [17]:

- nikelnatá sůl ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- redukční látka (dihydridofosforečnan sodný, hydrazin, boran a jeho deriváty)
- komplexotvorná látka (EDTA, octan, citran, jantaran či mléčnan sodný)
- stabilizátor (organosloučeniny obsahující síru)
- regulátor pH (NaOH , NH_4OH)
- smáčedlo (ionogenní i neionogenní)

Sloučenina niklu a redukční činidlo spolu za standartních podmínek nereagují, což je zajištěno stabilizátory roztoku a nízkou teplotou, která není dostatečná pro aktivaci reakce. Pro nastartování a průběhu reakce je potřeba katalyzátor, jenž je zastoupen v podobě kovového předmětu nebo již poniklovaného povrchu z minulého procesu.

Dle užitého redukčního činidla (Tabulka 2) se lázně rozdělují na fosforanové nebo boranové a další typy, jako například hydrazinové, které však již nejsou technicky tak významné.

Tabulka 2: Redukční činidla užívaná pro bezprůdovou depozici niklových povlaků [19]

Název, vzorec	Počet elektronů při reakci	Spotřeba redukčního činidla [g/mol Ni]
dihydridofosforečnan sodný, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	44
hydrazin, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$	4	8
dimethylaminoboran, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{-BH}_3$	6	9,8
diethylaminoboran, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-BH}_3$	6	14,5
borohydrid sodný, NaBH_4	8	4,7

Fosfornanová lázeň

Nejčastěji se setkáme s tzv. fosfornanovou lázní, kde jako redukční činidlo vystupuje dihydridofosforečnan sodný, též někdy označován jako fosfornan sodný. Dihydridofosforečnan sodný je silné redukční činidlo a jeho redoxní potenciál je závislý na pH roztoku: -1,065 V při pH = 7 a -0,882 V při pH = 4,5. Lázeň tedy může být buď kyselého či zásaditého rázu, kdy je vlivem pH lázně dosaženo odlišného charakteru povlaku [17].

Reakce probíhající v kyselé lázni [17, 1, 20] jsou uvedeny v Rovnicích (3) až (8).



Na povrchu katalytického kovu jsou dihydridofosforečnanové anionty oxidovány na anionty fosforitanové (fosfor si zachovává oxidační číslo +V) za uvolnění vodíkových atomů. Ty částečně redukují nikelnaté ionty na nikl (4), fosforitanové anionty na fosfor (6), nebo jsou uvolňovány v podobě plynného vodíků (8). Lze tedy sledovat, že vodíkové atomy se nepodílejí pouze na redukci niklu, ale účastní se dalších bočních reakcí na úkor chtěné reakce (7). Výťažnost niklu se tedy pohybuje okolo 38 %. Molární poměr vyloučeného niklu k vodíku se pohybuje v rozmezí od 1:1,76 do 1:1,93. V připravených kovových vrstvách je detekován také obsah fosforu (6) případně boru, pokud je místo dihydridofosforečnanu použit jako redukční činidlo boran. V předchozích rovnicích pak nejsou zmíněny látky, které jsou do lázně přidávány z důvodu tvorby komplexotvorných sloučenin s nikelnatým kationtem, čímž snižují koncentraci volných Ni^{2+} iontů v lázni a zabráňují vysrážení fosforitanu nikelnatého. Těmto komplexotvorným sloučeninám bude věnována pozornost níže (strana 14) [17].

Rychlost vylučování povlaku elementárního niklu závisí především na teplotě, pH, koncentraci jednotlivých složek účastnících se reakce, pomocných látek (komplexotvorné sloučeniny, stabilizátory aj.), na poměru pokovovaného povrchu předmětů ku objemu lázně, případně na rychlosti míchání lázně. Jak již bylo zmíněno velmi důležitým parametrem je teplota. Při dosažení teploty varu lázně dochází k nadměrnému vývoji vodíku, vyučování nukleí niklu v celém objemu lázně, a tedy destabilizaci lázně. Nepřetržitým mícháním je zabezpečena také homogenita koncentrací a pH v lázni, aby například nedocházelo ke snížení koncentrace reakčních složek u povrchu a následnému zpomalení reakce [17].

Konkrétní kompozice lázně použitelné pro niklování předmětů jsou uvedeny v Tabulce 3.

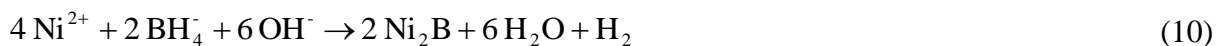
Tabulka 3: Niklovací roztoky dihydridofosforečnanu jakožto redukčního činidla [21]

Chemikálie	koncentrace roztoku [g/l]					
	1	2	3	4	5	6
NiSO ₄ · 7H ₂ O	-	-	17	30	-	-
NiCl ₂ · 6H ₂ O	30	26	-	-	14	12
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	10	24	14	30	25	17
kyselina octová 80%	-	-	12	-	-	-
kyselina glykolová	35	-	-	-	-	-
kyselina mléčná	-	27	-	-	-	-
kyselina propionová	-	2,2	-	-	-	-
HBF ₄ 40%	-	-	-	-	28	-
H ₃ BO ₃	-	-	-	-	-	15
NH ₄ F	-	-	-	15	4	5
Pracovní podmínky	1	2	3	4	5	6
Teplota [°C]	87–90	90–95	90–95	85–90	90–95	60
pH	4–6	4,6	5,2–5,5	6–7	6–6,5	6
Vylučovací rychlost [μm/h]	15	25	30	30	30	10

Boranová lázeň

V boranových lázních se využívá jako redukční činidlo borohydrid sodný a jeho deriváty, nejčastěji pak alkylaminoborany. Při reakci je z jedné molekuly poskytováno více elektronů pro redukci niklu, než je tomu v případě dihydridofosforečnanu, stačí tedy menší množství chemikálie (Tabulka 2). V důsledku toho lze konstatovat, že borohydrid a jeho deriváty jsou silnějšími redukčními činidly než dihydridofosforečnan, a reakce tedy bude bez problému probíhat za nižších teplot (50-60 °C). Nevýhodou borohydridu sodného však je, že může podléhat spontánní hydrolyze. Pracovní pH boranové lázně se pohybuje mezi 12-14, tedy silně alkalické. Další složky jakožto stabilizátory, komplexotvorné sloučeniny atd. zůstávají téměř identické se složením lázně fosforanové [17, 22].

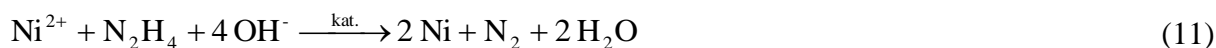
Chemické reakce redukce niklu v boranové lázni jsou uvedeny v Rovnicích (9) a (10).



Hydrazinová lázeň

Jako redukční činidlo v lázni je použitý hydrazin. Vzniklé povlaky mohou být jemně pórovité, disponující vnitřním pnutím, avšak na rozdíl od předešlých dvou mají vrstvy vyšší čistotu Ni, protože se dusík z redukčního činidla uvolňuje převážně ve formě plynného dusíku a atomární dusík tak v takovém množství neulpívá ve vrstvách ve formě sloučenin s niklem. Nicméně je třeba dodat, že hydrazin je ve své bezvodé formě vysoce toxická a nestabilní látka [17, 22].

Chemická reakce redukce niklu pomocí hydrazinu je uvedena v Rovnici (11).



Vlastnosti povlaků připravených chemickým niklováním

Povlaky připravené chemickým bezproudým niklováním jsou pololesklé, velmi tvrdé a nepórovité. Korozivní odolnost a odolnost proti opotřebení těchto povlaků je vyšší než u povlaků připravených elektrolytickým postupem. Pravděpodobně nejvýznamnější výhodou takto vyloučených povlaků, v porovnání s galvanicky vyloučenými povlaky, je konstantní tloušťka vrstev i na předmětech složitějších tvarů. Chemicky připravené povlaky niklu je možné dobře pájet, a to i v případě, pokud jsou vrstvy deponovány třeba na keramickém předmětu. Další srovnání vlastností niklových povlaků připravených bezproudým pokovováním nebo galvanicky je uvedeno v Tabulce 4. Nižší hodnoty hustoty, teploty tání, magnetické susceptibility a vyšší hodnoty měrného odporu povlaku připraveného bezproudým způsobem lze vysvětlit na základě skutečností, že ve vrstvách takto připravených je možné detekovat příměsi prvků jakožto fosfor či bor, a to podle použitého redukčního činidla. Složení povlaku připraveného chemickou cestou za použití dihydridofosforečnanu v roli redukčního činidla, a tedy následného zdroje volného fosforu ve vrstvách, je přibližně 95 % Ni a 5 % P. Naopak galvanicky připravené vrstvy obsahují pouze čistý nikl. U bezproudě připravených povlaků však mohou být tyto příměsové prvky nositeli zvýšené tvrdosti povlaku, pokud podstoupí konkrétní tepelné zpracování. Zvýšením teploty na 400 °C v ochranné atmosféře po dobu jedné hodiny, nebo setrváním na teplotě 200 °C po dobu 12 hodin bez ochranné atmosféry dochází v povlaku k chemickým procesům, kdy z volných prvků příměsi (P nebo B) a niklu vznikají sloučeniny Ni_3P nebo Ni_3B , případně Ni_2B . Tímto způsobem lze tedy ještě zvýšit tvrdost bezproudově deponovaných povlaků, které již před tepelným zpracováním disponují tvrdostí vyšší než povlaky připravené galvanickou cestou [17, 23].

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti Ni vrstev připravených bezproudým či galvanickým pokovováním [21]

	Bezproudý povlak Ni	Galvanický povlak Ni
Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7,85	8,8
Teplota tání [°C]	890	1450
Měrný odpor [$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-1}$]	60	8,5
Magnetická susceptibilita [%]	4	37,5

2.6 Detailní studie reakce chemického niklování

Mechanismus chemického niklování byl v průběhu 20. století tématem intenzivních diskuzí, vědeckých prací a patentů, které se snažili o popis reakcí co nejbližší realitě. Již v roce 1844 byla Wurtzem popsána skutečnost, že nikelnaté kationty jsou redukovány dihydridofosforečnanovými anionty. Roku 1916 si pak Roux nechal patentovat složení bezproudé niklové lázně. Tyto lázně však nebyly stabilní a docházelo k jejich spontánnímu rozkladu a tvorbě povlaků na všem, co bylo v kontaktu s lázní. Teprve Brenner a Ridell v roce 1946 vydali článek, ve kterém určily základní mantinely depozice, a položily tak základ fungujícímu procesu. Na jejich práci pak navázali další, jejichž poznatky budou zmíněny v této kapitole [22, 24, 25].

V uvedených mechanismech bude detailněji popsána úloha těchto skupin látek účastnících se reakce:

- Zdroj nikelnatých iontů
- Redukční činidlo
- Komplexotvorné sloučeniny
- Stabilizátory a inhibitory

Zdroj nikelnatých iontů

Jako zdroj nikelnatých iontů pro chemické niklování lze využít síranu nikelnatého – NiSO_4 , chloridu nikelnatého – NiCl_2 či octanu nikelnatého – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Nejpoužívanějším z nich je pak síran nikelnatý. V porovnání s octanem nikelnatým je látkou cenově dostupnější, přičemž oba poskytují obdobné výsledky a oproti chloridu nikelnatému pak nepůsobí korozivně na některé kovové povrchy. Chloridové ionty v roztoku totiž reagují například s hliníkem za vzniku chloridu hlinitého a znemožňují tak depozici. Zajímavým zdrojem nikelnatých iontů může být také dihydridofosforečnan nikelnatý – $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, jehož limitace však tkví ve špatné rozpustnosti nikelnatých iontů v kyselině fosforečné (dihydridohydrogenfosforečné) – H_3PO_2 . Tuto skutečnost lze řešit postupnými přidávkami roztoku dihydridofosforečnanu nikelnatého do depozičního roztoku v průběhu reakce, což však proces depozice výrazně komplikuje [22, 26].

Jak síran nikelnatý, tak i chlorid nikelnatý jsou hydroskopické látky, tudíž na vzduchu existují ve formě stabilních sloučenin s chemicky vázanou vodou. V případě síranu se jedná o hexa/hepta hydrát ($\text{NiSO}_4 \cdot 7/6\text{H}_2\text{O}$) a v případě chloridu pak o hexahydrát ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Redukční činidlo

Redukční činidlo je v reakci použito pro redukci niklu z vodného roztoku. Elementární chemickou rovnicí bezproudé depozice niklu, lze zapsat elektrochemickou rovnicí, kde redukční činidlo poskytuje elektrony pro redukci nikelnatých iontů na elementární nikl, přičemž se samo oxiduje.

Dílčí reakce oxidace redukčního činidla je popsána Rovnicí (12),



dílčí reakce redukce niklu pak Rovnicí (13).



Souhrnně je pak reakce zapsána Rovnicí (14).

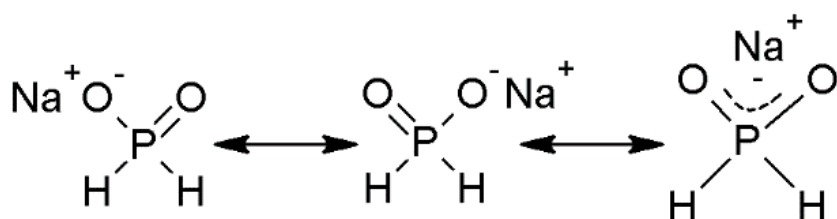


Tento teoretický zápis odpovídá stechiometrické elementární reakci niklu s redukčním činidlem. Jsou zde zanedbány vedlejší reakce, které ve skutečnosti v roztoku probíhají v důsledku toho, že lázeň obsahuje další chemické sloučeniny. Komplexnější znalost mechanismu reakce niklu s redukčním činidlem je esenciální pro řízení procesu pokovování, a tedy možnosti ovlivnění vlastností výsledné deponované vrstvy. Mechanismy reakce

se pro jednotlivá činidla liší. Nejprve však budou uvedeny vlastnosti bezproudé redoxní reakce, které obecně platí pro všechny používaná redukční činidla v lázních s niklem:

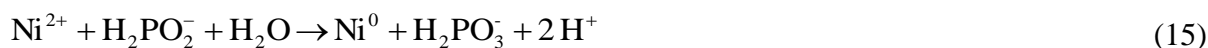
- Při redukci niklu dochází vždy k uvolňování plynného vodíku, který je vedlejším produktem reakce.
- Redukční reakce probíhá pouze na povrchu určitých kovů, které slouží jako katalyzátory této reakce, ale také na vrstvách niklu, které jsou reakcí generovány.
- Nanášené povlaky neobsahují pouze nikl, ale jsou znečištěny fosforem, borem či dusíkem v závislosti na použitém redukčním činidle.
- Molární poměr deponovaného niklu ke spotřebovanému redukčnímu činidlu je obvykle roven nebo menší jedné.

Jak již bylo zmíněno, reakční mechanismy se mění v závislosti na použitém redukčním činidle. Nejvýznamnějším redukčním činidlem, jehož mechanismům reakce s nikelnatými ionty zde bude věnována pozornost, je dihydridofosforečnan sodný (Obrázek 1), ve starší literatuře označován také jako fosfornan sodný. Jedná se o sůl odvozenou od kyseliny fosorné (dihydridohydrogenfosforečné), která vzniká nahrazením dvou kyslíků kyseliny orthofosforečné za dva atomy vodíku, které jsou pak vázány přímo na centrální atom fosforu. Tyto dva reaktivní vodíky, odštěpující se mechanismem katalytické dehydrogenace, mají hydridový charakter, který zajišťuje neměnné oxidační číslo fosforu +V, a jsou hlavními aktéry zapříčiňující redukční schopnosti molekuly.

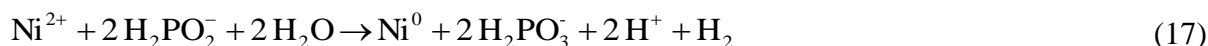


Obrázek 1: Schéma molekuly dihydridofosforečnanu sodného

Nahrazením obecného pojmu redukční činidlo v předchozí elementární rovnici (14) dihydridofosforečnanem dostáváme následující chemické rovnice popisující redukci niklu (15) a oxidaci dihydridofosforečnanu (16).



Celkový je reakce zapsána Rovnicí (17).



Takovýto zápis má ústřední reakce bezproudého chemického niklování, která však neobsahuje informace o bočních reakcích, které ovlivňují její výtěžnost zapříčiněnou vznikem sloučenin fosforu a niklu nebo elementárního fosforu v povlacích generovaných bezproudou depozicí. Proto budou tyto skutečnosti dále vysvětleny pomocí čtyř teorií reakčních mechanismů odvíjejících se od této nosné reakce.

Nejprve je však nasnadě uvést princip funkce katalytického povrchu zmíněného v této rovnici, protože pro každý dále zmíněný heterogenní reakční mechanismus je základem katalyticky aktivní povrch. Pouze na specifických površích může nastávat spontánní bezproudá depozice niklu. Tzv. hydrogenačně-dehydrogenační katalyzátory, jak je někdy nazývána většina kovů VIIIB skupiny periodické soustavy prvků (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt), mohou tuto spontánní redukci niklu poskytovat. Za katalyticky aktivní jsou pokládány povrchy kobaltu, niklu, rhodia a palladia. Avšak železo, které je elektropozitivnější než nikl, je pro depozici také použitelné. Samo o sobě na svém povrchu kýženou katalytickou reakci neposkytuje, nýbrž na základě své elektropozitivity vůči niklu uvolňuje elektrony, oxiduje se, čímž se z roztoku elektronegativnější nikl redukuje a železo tak tímto způsobem na svém povrchu tvoří katalyticky aktivní vrstvičku niklu, jak je znázorněno v následujícím reakčním schématu (18) [22].



Tedy při bezproudém poniklování železa či hliníku, na kterém probíhá nahrazení iontů obdobným způsobem jako u železa, je první fází procesu vždy vytvoření katalyticky aktivního povrchu niklu, na němž se následně rozběhne oxidačně redukční reakce bezproudé depozice.

Bezproudá depozice niklu na aktivním povrchu probíhá v následujících po sobě jdoucích krocích [22]:

- 1) Difúze reaktantů (Ni^{2+} , H_2PO_2^-) ke katalyticky aktivnímu povrchu,
- 2) adsorpce reaktantů na povrch,
- 3) chemická reakce na katalyticky aktivním povrchu,
- 4) desorpce produktů (H_2PO_3^- , H^+ , H_2) z povrchu,
- 5) difúze produktů od povrchu.

Nyní když byla popsána úloha katalyticky aktivního povrchu, je na čase věnovat pozornost čtyřem teoretickým přístupům k mechanismu samotné oxidačně redukční reakce poniklování:

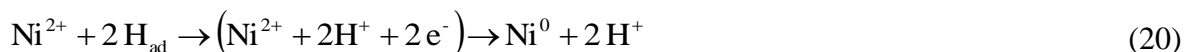
- Mechanismus adsorpce vodíkových atomů
- Mechanismus hydridového přenosu
- Elektrochemický mechanismus
- Donor-akceptorní mechanismus

Mechanismus adsorpce vodíkových atomů

Prvním zmiňovaný mechanismus uvažuje adsorpci vodíkových iontů. Autory toho přístupu jsou Brenner a Riddell [24, 25]. Dále pak teorii tohoto mechanismu doplňuje vlastním vysvětlením vzniku atomárního vodíku Gutzei [27]. Brenner a Riddell považují atomární vodík za redukční činidlo nikelnatých iontů. Atomární vodík je naadsorbovaný na katalyticky aktivním povrchu niklu. Tímto způsobem probíhá reakce dihydridofosforečnanu s vodou za tvorby fosforitanového aniontu a atomů vodíku adsorbovaných na povrchu (19).



Takto vzniklý atomární vodík adsorbovaný na katalyticky aktivním povrchu zajišťuje redukci nikelnatých iontů dle následující Rovnice (20).



Nebo rekombinací dvou atomárních vodíku na katalytickém povrchu vzniká molekula plynného vodíku (21).



Sekundární reakcí dihydridofosforečnanu a atomárního vodíku pak může vznikat elementární fosfor (22).



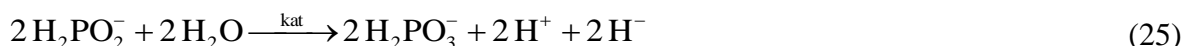
Gutzei [27] teorii redukce nikelnatých iontů vodíkem doplňuje vlastním náhledem na tvorbu atomárního vodíku, kde dehydrogenací dihydridofosforečnanu na katalytickém povrchu vzniká metafosforečnanový iont a atomární vodík, který pak buď redukuje nikl nebo rekombinuje do formy plynného vodíku (23) a (24).



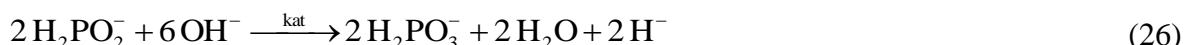
I když tato teorie adsorpce vodíkových iontů vysvětluje vznik niklových povlaků redukcí vodíkem a také důvod výskytu elementárního fosforu ve vrstvách, neposkytuje však odpověď na otázku, proč je praktické využití dihydridofosforečnanu rozpuštěného v roztoku vždy nižší než 50 % teoretické hodnoty. Dále také neuvádí souhrnnou rovnici, kde současně dochází k redukci niklu i uvolňování plynného vodíku [22].

Mechanismus hydridového přenosu

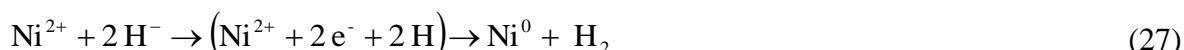
Autorem této myšlenky je Hersch [28], jehož teorie byla posléze doplněna Lukesem [29]. Oba pánové se domnívali, že dihydridofosforečnan je donorem hydridových iontů a tímto způsobem zajišťuje redukci iontů nikelnatých na nikl. První krok mechanismu se liší podle druhu prostředí. V kyselém prostředí reaguje dihydridofosforečnan s vodou prostřednictvím katalytického povrchu na fosforitanový aniont za uvolnění kationtů a hydridových iontů vodíku (25).



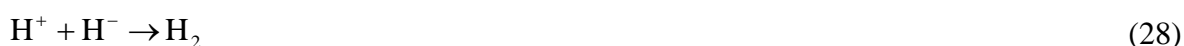
V alkalickém prostředí jsou pak hydridové ionty generovány jiným způsobem popsáním Rovnicí (26).



Bez ohledu na to, v jakém prostředí, a tedy i jakým způsobem byly hydridové ionty generovány, redukují nikl stejným způsobem, a to dle Rovnice (27).



K věci je také poukázat na skutečnost, že hydridové ionty v kyselém prostředí reagují s vodíkovými kationty za uvolňování plynného vodíku (28)



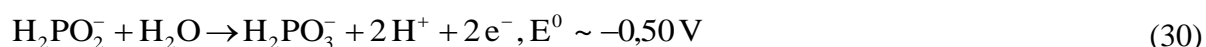
a v prostředí zásaditém pak nastává reakce s vodou opět za uvolnění plynného vodíku (29).



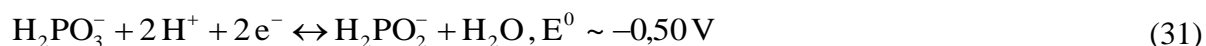
Závěrem tohoto mechanismu je nasnadě zmínit, že reakce také respektuje vznik elementárního fosforu a na rozdíl od mechanismu adsorpce vodíkových atomů podává uspokojivé vysvětlení redukce nikelnatých iontů na nikl za současného uvolňování plynného vodíku [22].

Elektrochemický mechanismus

Autory základu toho mechanismu jsou opět již zmínění Brenner a Riddell [24. 25], později pak byl tento koncept doplněn myšlenkami dalších autorů. Dle elektrochemického mechanismu jsou reakce rozepsané do podoby anodické a katodické reakce s příslušnými elektrochemickými potenciály. Při anodické reakci jsou generovány elektrony reakcí dihydridofosforečnanu s vodou dle následující chemické Rovnice (30).



V elektrochemických tabulkách je reakce dle konvence zapsána ve formě redukce (31).



Při katodických reakcích jsou pak elektrony spotřebovány k redukci niklu (32), plynného vodíku (33) či elementárního fosforu (34).



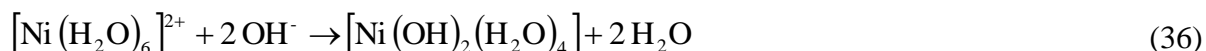
Podle rozdílů standartních redoxních potenciálů uvedených reakcí lze jasně konstatovat, že nejpreferovanější reakcí v systému bude redukce vodíku ($\Delta E = E_{\text{H}_2}^0 - E_{\text{H}_2\text{PO}_3^-}^0 \sim 0,50$, Rovnice (33), méně preferovanou pak redukce niklu ($\Delta E = E_{\text{Ni}}^0 - E_{\text{H}_2\text{PO}_3^-}^0 \sim 0,25$, Rovnice (32) a redukce fosforu (34) bude oproti prvním dvěma jmenovaným redukcím probíhat jen zřídka, protože potenciálový rozdíl je v tomto případě blízký nule.

Donor-akceptorní mechanismus

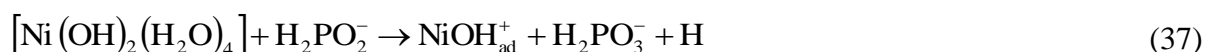
Autoři toho mechanismu jsou Cavallotti se Salvagem [30]. Ti uvádějí koordinační mechanismus založený na existenci aquakomplexů kovu, které vznikají ve vodných roztocích solí kovu. Nikelnaté soli tvoří v roztocích vody hexaaqua komplexy. Takto vázané molekuly vody mohou být v hexaaquanikelnatém komplexu nahrazeny dvěma hydroxidovými anionty, vzniklými ionizací vody na katalytickém povrchu niklu (35),



kdy následně vzniká tetraaquadihydroxonikelnatý komplex dle Rovnice (36).



Takto vzniklý komplex reaguje s molekulou dihydridofosforečnanu na hydroxonikelnatý kationt, který se adsorbuje na katalytický povrch (37).



Tam podléhá reakci s druhou molekulou dihydridofosforečnanu za vzniku elementárního niklu (38).



Na povrchu adsorbovaný hydroxonikelnatý kationt může také zpětně reagovat s vodou za tvorby dihydroxokomplexu v případě, kdy v blízkosti není k dispozici dihydridofosforečnan (39). Tato reakce je tedy reakcí konkurenční a zpomaluje tak depozici niklu.



Elementární fosfor pak podle autorů vzniká reakcí katalytického povrchu niklu s dihydridofosforečnanem dle reakčního schématu zapsaného Rovnicí (40).



Jen pro celistvost mechanismu je zmíněno, že s vodou dále může reagovat také dihydridofosforečnan (41), jak již bylo uvedeno v předchozích teoriích.



Dle Randina a Hintermanna [31] pak lze reakci depozice zapsat souhrnnou Rovnicí (42), kde molární poměr nikelnatých iontů ku dihydridofosforečnanu je 1:4.

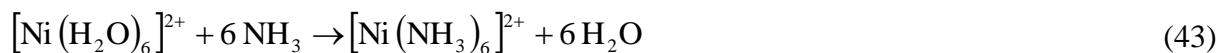


Komplexotvorná činidla

Jedná se o donorní sloučeniny, které poskytují jeden či více ze svých valenčních elektronů do d – orbitalu centrálního atomu za vzniku donor-akceptorní vazby. V závislosti na tom, kolik vazeb je mezi atomy ligandu (donorní sloučeniny) a centrálním kovem (akceptorem) rozdělujeme tyto sloučeniny na monodentální a polydentální. Monodentální molekula ligandu okupuje pouze jednu koordinační pozici a tvoří tedy jen jednu donor-akceptorní vazbu, zatímco polydentální sloučenina má ve své molekule více donorních atomů a poskytuje tedy centrálnímu atomu více elektronů, okupuje více koordinačních pozic, a tvoří tedy více donor-akceptorních vazeb.

Ve většině případů jsou v niklovací lázni komplexotvorná činidla zastoupena organickými kyselinami případně jejich solemi. V alkalických lázních se pak setkáváme s vodným roztokem amoniaku, známým též pod pojmem hydroxid amonný. Právě amoniak je dobrým příkladem pro nastínění toho, jakou roli hrají komplexotvorného činidla v lázni. Nikelnaté ionty ve vodných roztocích anorganických solí disponují koordinačním číslem čtyři nebo šest. V případě hexahydrátu síranu nikelnatého tedy tvoří zeleně zbarvený roztok obsahující oktaedrický iont hexaaquakomplexu nikelnatého. Část nebo všechny molekuly vody vázané v komplexu mohou být nahrazeny jinou molekulou, tedy molekulou komplexotvorného činidla. V důsledku toho dochází k ovlivnění vlastností komplexů nikelnatých iontů, a to v podobě změny rozpustnosti, barvy roztoku, či změny redukčního potenciálu. Například nahrazením všech molekul vody v hexaaquanikelnatém iontu šesti molekulami již zmíněného

amoniaku dochází ke změně barvy roztoku ze zelené na tmavě modrou, což je způsobeno tvorbou komplexu hexaamononikelnatého iontu Rovnice (43) [22, 32].



Tvorba hexaamononikelnatého iontu je spontánní, protože je termodynamicky preferována na základě záporné změny Gibbsovy energie reakce před existencí hexaaquanikelnatého iontu [22].

Komplexotvorná činidla nahrazují molekuly vody v nikelnatých komplexech vázáním svých molekul na centrální atom niklu, snižují tak koncentraci volných nikelnatých iontů (tvořících vodné komplexy) a zabraňují nežádoucímu vysrážení nikelnatých solí. V lázních dále zajišťují stálost pH prostředí, fungují tedy jako pufrční činidla.

Stabilizátory

V lázních mohou být využity také molekuly stabilizátorů, není to však nutností. Pokud lázeň pracuje bez problému a nejsou pozorovány žádné náznaky její nestability je naopak lepší stabilizátory bezdůvodně nepřidávat a nezanášet tak do procesu další proměnou. Spontánní rozklad či nestabilita lázně může být pozorována například v případech, jako je tvorba částic elementárního niklu přímo v roztoku, čímž je snížena aktivita depozice na substrátu, vysrážení sloučenin niklu nebo nadměrné vylučování plynného vodíku. V případě, že se takové problémy vyskytnou, může být snazší cestou změna koncentrace či kompozice látek v roztoku již obsažených (zdroj niklu, redukční činidlo, komplexotvorné činidlo) než okamžité použití stabilizátoru. Pokud se však uchýlíme k užití stabilizátoru, měli bychom mít na paměti, že tyto látky se do roztoků přidávají ve velmi malých koncentracích za účelem řešení konkrétního problému. V žádném případě by neměl mít stabilizátor další negativní dopad na niklovací proces nebo při použití více druhů stabilizátorů by navzájem neměli inhibovat svou aktivitu. Za připomenutí snad ještě stojí, že neexistuje recept na universální stabilizátor, který dokáže řešit problémy více druhů.

2.7 Použité analytické metody

Pro analýzu vzorků byly použity metody rastrovací elektronové mikroskopie a mechanická profilometrie a pro analýzu lázně pak UV-VIS spektrofotometrie.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o metodu mikroskopie, která pro zobrazování velmi malých struktur využívá zaostřeného paprsku elektronů. Paprsek elektronů je zaostřen na vzorek, čímž dochází k jeho interakci s atomy materiálu vzorku a tvorbě signálu. Ze zaznamenaného signálu lze získat informaci o charakteru vzorku na úrovni přibližně až stovek nanometrů a také data zastoupení prvků v měřené oblasti. Paprsek elektronů není zaostřen staticky, nýbrž pohyb paprsku po vzorku je realizován v tzv. rastrovacím schématu. Elektronový svazek sledovanou oblast probíhá ve velmi jemných řádcích, kde vyvolává právě již zmíněnou interakci. Ze zachyceného signálu je zpětně sestaven snímek. Mezi paprskem elektronů a atomy materiálu nastává celá řada interakcí. V závislosti na použitých detektorech tak lze přijímat signál poskytovaný například sekundárními elektrony (SE), zpětně odraženými elektrony (BSE), rentgenovým zářením nebo jiným zářením zapříčiněným

katodolumiscencí. Pro běžné zobrazení povrchu je využíván signál získaný detekcí sekundárních elektronů. Ty jsou zaostřeným paprskem zdroje vyraženy z valenční vrstvy atomů sledovaného materiálu a poskytují signál, z něhož je vytvořen snímek vzorku. Takto zachycené snímky mají obecně dobré prostorové znázornění sledované oblasti. Detekcí zpětně odražených elektronů, vzniklých elastickým rozptylem elektronového paprsku zdroje na atomech vzorku, lze dosáhnout dobrého barevného kontrastu snímku mezi prvky s nižším a vyšším protonovým číslem ve sledované oblasti. Takto získaný kontrast je však na úkor prostorové kvality snímku, neboť BSE signál je slabší než SE signál. V neposlední řadě je využíváno detekce rentgenového záření uvolňovaného při interakci elektronového svazku zdroje s elektrony atomu nevalenční vrstvy. Tyto elektrony nevalenční vrstvy jsou paprskem vyraženy a následně nahrazeny elektronem z energeticky vyšší vrstvy atomu, což je doprovázeno emitováním záření charakteristické vlnové délky. Detekcí těchto specifických vlnových délek lze získat informaci o prvkovém složení měřeného místa vzorku. Vzorky měřené pomocí SEM by měly být elektricky vodivé, aby bylo možné zachytit snímky dobré kvality. Na nevodivých substrátech dochází k hromadění elektrického náboje na povrchu a jejich nabíjení. To lze řešit užitím nižšího urychlovacího napětí elektronového svazku, případně depozicí tenké vrstvy nejčastěji zlata nebo uhlíku (ale i platiny, chrómu či dokonce osmia) na povrch vzorku [33, 34, 35].

Profilometrie

Je metodou analýzy používané za účelem definování topografie měřeného povrchu, především tedy pak jeho drsnosti. Profilometrické měření lze provozovat dvěma způsoby, a to buď kontaktním, nebo nekontaktním. Při kontaktní, také označované jako mechanické, profilometrii je profil vzorku zaznamenáván pomocí hrotu, který je v přímém kontaktu s povrchem a pohybuje se po definované dráze. Zaznamenané výchylky hrotu odpovídají profilu povrchu vzorku. Pomocí této techniky je také možné provádět tzv. 3D mapping povrchu, kdy výsledkem měření je 3D obraz charakteru povrchu. Kontaktní způsob měření není vhodný pro měření vzorků s menší mechanickou pevností, protože by v důsledku kontaktu hrotu s vzorkem mohlo dojít k jeho mechanickému poškození. Nekontaktní, neboli optická profilometrie, funguje na principu skenování povrchu pomocí světelného paprsku, čímž je zaznamenáván profil vzorku. Limitací optické metody jsou povrchy lesklé či transparentní, kde z důvodu optických jevů mezi povrchem a měřicím paprskem dochází ke zkreslení výsledných dat. Kontaktní profilometrie je používanější metodou nežli optická, neboť je využitelná pro větší škálu materiálů [36, 37]. V této práci byla použita kontaktní profilometrie s vysokým rozlišením.

UV-VIS spektrofotometrie

Je analytickou metodou, založenou na interakci světla se vzorkem ve formě roztoku. Analyzovaný vzorek musí být látkou fotoaktivní, tedy v tomto případě absorbovat energii elektromagnetického záření v UV-VIS oblasti vlnových délek. Při laboratorní teplotě jsou molekuly v roztoku vzorku na základní elektronové i vibrační hladině. Molekuly v roztoku při pohlcení fotonu přechází do excitovaného stavu, který má vyšší energii než stav základní. V tomto excitovaném stavu stráví jen nepatrný zlomek sekundy a potom se deexcitací vrací do základního stavu. Deexcitace může probíhat buď zářivými, nebo nezářivými přechody.

Absorpcí energie vlnových délek UV-VIS spektra vzorkem dochází k excitaci valenčních a nevazebných elektronů. Vzorek v kyvetě je osvětlován monochromatickým světlem a část záření je molekulami vzorku v kyvetě absorbováno. Detektorem za vzorkem je zachyceno záření prošlé, tedy vzorkem neabsorbované. Odečtením intenzity prošlého záření od intenzity monochromatického zdroje je dosaženo hodnoty absorbance vzorku. Absorbance molekuly závisí na její struktuře a atomech, z kterých je složena. Proměřením absorbance ve větším rozsahu vlnových délek dostáváme UV-VIS spektrum vzorku (závislost absorbance na vlnové délce), což je výstupem z měření. Vzhled UV-VIS spektra dále ovlivňuje rozpouštědlo, koncentrace vzorku, pH a teplota. Nutno dodat, že absorpce je aditivní veličina, absorbuje-li v měřeném roztoku více látek při stejné vlnové délce, tak naměřená absorbance je součtem absorbancí jednotlivých složek. UV-VIS spektrofotometrie se s oblibou využívá pro kvantitativní analýzu z důvodu instrumentální nenáročnosti [38, 39].

3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Výchozími vzorky byly keramické předměty na bázi Al_2O_3 , a to buď komerční kuličky, nebo v laboratoři připravená tělíska tvaru hexagonu. Tyto keramické materiály byly v dalším kroku odmaštěny, broušeny, leštěny či opatřeny tenkou iniciační vrstvou pro iontovou výměnu. Po některých ze zmíněných ošetření přišel na řadu proces bezproudé depozice tenké vrstvy kovu na povrch vzorků. Při bezproudém pokovení v lázni byl sledován mechanismus depozice kovu na keramický povrch a parametry ho ovlivňující. Výsledné vrstvy a lázeň byly zkoumány analytickými metodami popisující povrchy a změny v roztoku.

Jednotlivé vzorky byly pojmenovány na základě hlavních nosných parametrů bezproudé depozice. Pojmenování bude vysvětleno na následujícím příkladu: *H1aR3t1:10*, kde *H1* náleží typu použitého keramického vzorku (tedy hexagonu typu jedna), přítomnost *a* náleží použitému iniciačnímu mechanismu procesu v lázni (*a* znamená iniciaci pomocí iniciační vrstvy pro iontovou výměnu. Pokud *a* v názvu vzorku není přítomno, iniciace procesu proběhla pomocí iniciačních tělísek), *R2* či *R3* určuje typ použité lázně, ve které probíhá depozice, a *t1:10* celkový čas vzorku strávený v lázni při bezproudé depozici (*1:10* = hodiny:minuty).

Všechny použité vzorky, jejich úpravy a nastavení lázně jsou souhrnně uvedeny v Tabulce 19 v kapitole Přílohy.

3.1 Volba a popis zvolených keramických materiálů

Použité keramické vzorky byly dvojího druhu. Prvním druhem byly komerčně zakoupené kuličky z Al_2O_3 , které budou dále označeny zkratkou *K1*. Druhým druhem materiálu byla tělíska tvaru hexagonu opět z Al_2O_3 . Tato tělíska byla připravena v laboratoři, a proto je bylo možné zpracovat do mnoha rozličných forem lišících se rozměrem a tvarem. Vzorky nesou pojmenování experimentální zkratkou začínající velkým písmenem *H* a příslušnou číslicí označující konkrétní typ hexagonu (např. *H1*).

Komerční kuličky K1

Kuličky *K1* (Obrázek 2) od společnosti Mühlmeier grinding jsou cíleně produkovány pro aplikace v mletí. Složení, rozměry a hustota kuliček jsou k nahlédnutí v Tabulce 5.

Tabulka 5: Parametry kuliček K1 [40]

	K1
Tvar	koule
Průměr [mm]	10 ± 1
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	$3,80 \pm 0,05$
Složení [%]	99,5 Al_2O_3
	0,2 MgO
	0,1 SiO_2
	0,3 > Fe_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O



Obrázek 2: Keramické Al_2O_3 kuličky K1

Hexagony připravené v laboratoři

Tělíska tvaru hexagonu byla v laboratoři připravena technikou suspenzního lití do předem připravených forem. Složení suspenze je uvedeno v Tabulce 6.

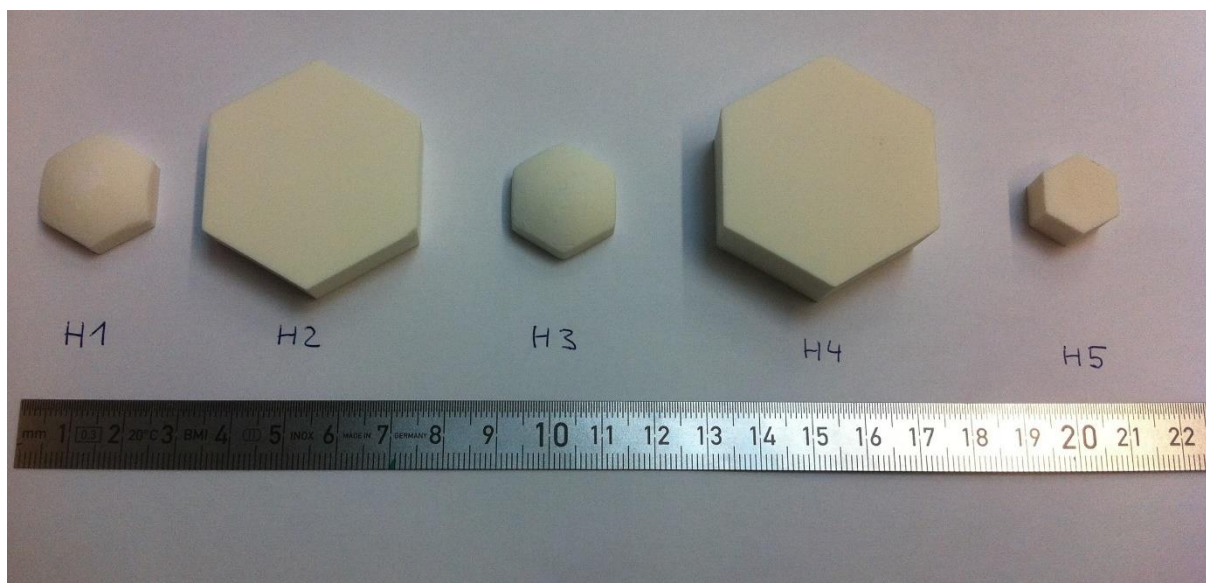
Tabulka 6: Kompozice suspenze pro suspenzní lití hexagonů

složení suspenze
Al_2O_3 prášek
3% roztok PVA
dispergátor Darvan
oktanol
sacharóza
+ Al_2O_3 kuličky z důvodu míchání

Po namíchání byla suspenze několikrát důsledně protřepána a ponechána k další homogenizaci mícháním na válcích. Homogenizovaná suspenze byla nalitá do olejem vymazaných forem, kde byla ponechána po dobu potřebnou k vysušení, tedy vzniku green body hexagonů. Hexagony byly následně podrobeny výpalu v peci. Protože pro přípravu hexagonů byla použita vždy suspenze o stejném složení, tak i vzniklé hexagony byly materiálovým složením navzájem identické a jejich vzájemný rozdíl spočíval pouze v odlišných rozměrech a někdy i tvarech, v závislosti na zvolené formě. Pro experimentální poznatky této diplomové práce bylo využito pět odlišných sérií hexagonů, a to konkrétně H1, H2, H3, H4 a H5, jejichž představitelé jsou prezentováni na Obrázku 3 a jejich konkrétní rozměry v Tabulce 7.

Tabulka 7: Rozměry keramických tělísek tvaru hexagonů

	a (výška) [mm]	b (šířka) [mm]	kopule
H1	9,3	23	ano
H2	12	40	ne
H3	9,5	23	ano
H4	16	40	ne
H5	9,7	15	ne



Obrázek 3: Jednotlivé typy použitých keramických hexagonů

3.2 Úpravy před procesem pokovování

Keramické vzorky komerčních kuliček *K1* a hexagonů byly před procesem pokovení podrobeny různým povrchovým úpravám z důvodu očištění povrchu nebo dosažení sledovaných experimentálních cílů.

První metodou úpravy povrchu bylo odmaštění keramického povrchu za účelem odstranění nečistot. Druhou byla změna drsnosti základního povrchu pomocí broušení a leštění. U třetí metody byla na keramický povrch nanášena tzv. iniciační vrstva pro iontovou výměnu, jejíž význam bude vysvětlen později.

Odmaštění povrchu

Základní povrchovou úpravou, která byla prováděna na všech vzorcích vyjma vzorků, kde byla na keramický povrch nanášena iniciační vrstva, bylo odmaštění povrchu isopropanolem. Odmaštění probíhalo ve třech krocích. V prvním kroku byly vzorky oplachovány v destilované vodě, v druhém pak čistěny v isopropanolu a ve třetím kroku byly opět oplachovány destilovanou vodou, avšak tentokrát již od zbylého isopropanolu. Takto ošetřené vzorky byly připravené k procesu pokovování.

Příprava keramických povrchů s různou drsností

Povrchová úprava mechanickou cestou v podobě broušení a leštění byla provedena pouze u hexagonů typu *H5*. U všech hexagonů *H5* byla takto upravena pouze jejich horní strana, která pak byla nadále sledována. Vzorky, tedy jen sledovaná strana, byly broušeny a leštěny na pět různých úrovní drsnosti povrchu. Přičemž pátá úroveň reprezentovala nejdrsnější povrch a úroveň číslo jedna (č. 1) naopak povrch nejvyleštěnější.

Úrovně drsnosti vzorků byly definovány drsnosti použitých brusných materiálů, tedy brusným kotoučem, brusnými disky a diamantovou leštící pastou. V Tabulce 8 jsou k nahlédnutí jednotlivé úrovně drsnosti povrchu, na které byly vzorky upravovány, popsány použitými brusnými disky, kotoučem či leštící pastou.

Tabulka 8: Úroveň drsnosti povrchu

	úroveň drsnosti	použitý finální brusný či leštící materiál (drsnost)
nejvyleštěnější	č. 1	leštící pasta 1 μm (velikost diamantů v suspenzi je 1 μm)
	č. 2	leštící pasta 9 μm (velikost diamantů v suspenzi je 9 μm)
	č. 3	brusný disk MD-PIANO 220 (220/palec)
	č. 4	brusný disk MD-PIANO 80 (80/palec)
nejdrsnější	č. 5	pomaloběžný diamantový kotouč (20/palec)

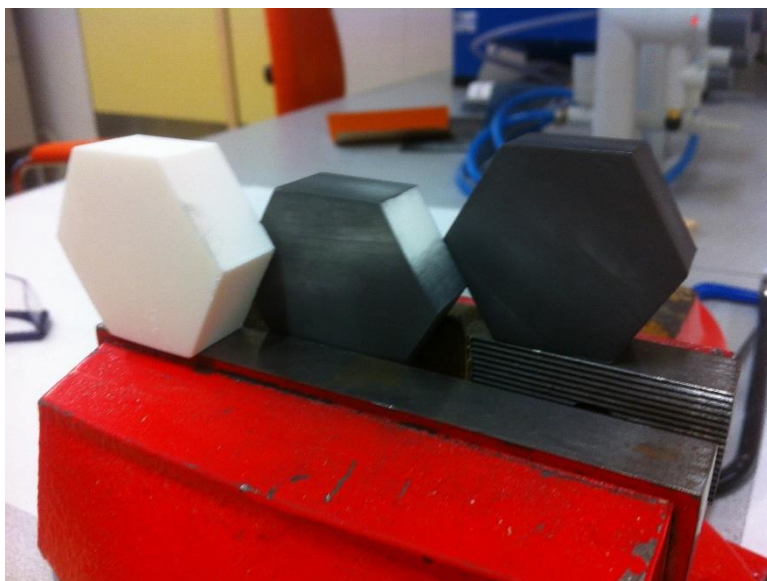
Postup broušení a leštění vzorků je spolu s dobou jednotlivých módů leštění uveden v Tabulce 9 a dále slovně popsán v tomto odstavci. Odmaštěné vzorky *H5* byly nejdříve všechny broušeny na úroveň č. 5 pomaloběžným diamantovým kotoučem. Vzorek č. 5 byl po broušení diamantovým kotoučem dán stranou a jeho drsnost tedy odpovídala drsnosti pomaloběžného kotouče, kterým byl broušen. Další vzorky již byly broušeny a leštěny na automatizovaném přístroji Grinder/polisher Tegramin 30 (výrobce: Struers), kde byly vyměňovány pouze brusné disky. Aby bylo možné vzorky uchytit v přístroji, musely být zality do polystyrenu. Vzorky byly nejprve broušeny na brusném disku MD-PIANO 80, kterým byly vzorky zbroušeny na úroveň č. 4. Dále byly vzorky broušeny diskem MD-PIANO 220 na úroveň č. 3. Pro přípravu úrovně č. 2 byl použit leštící disk s diamantovou leštící suspenzí obsahující částice diamantů o velikosti 9 μm . A konečně poslední úroveň č. 1 byla dosažena leštěním pomocí diamantové suspenze s velikostí částic 1 μm .

Tabulka 9: Postup broušení a leštění vzorků *H5*

vzorky	pomaloběžný diamantový kotouč	MD-PIANO 80	MD-PIANO 220	suspenze 9 μm	suspenze 1 μm
H5 č. 1	ano	2 min	2 min	2 min	2 min
H5 č. 2	ano	2 min	2 min	2 min	-
H5 č. 3	ano	2 min	2 min	-	-
H5 č. 4	ano	2 min	-	-	-
H5 č. 5	ano	-	-	-	-

Nanášení iniciátoru pro iontovou výměnu

Tzv. iniciační vrstva byla na keramické vzorky nanášena pomocí ocelového kartáče. Keramické vzorky byly uchyceny ve svěráku a mechanickým oděrem kartáče o vzorky se kartáč obušoval a na keramickém povrchu ulpívala tenká iniciační vrstva. Vrstva byla vizuálně lehce identifikovatelná, neboť původní bílo béžová barva povrchu hexagonů se nanášením iniciační vrstvy měnila na barvu šedo černou, což lze sledovat na snímku pořízeném v průběhu nanášení vrstvy kartáčem, viz Obrázek 4.



Obrázek 4: Na snímku jsou zachyceny keramické hexagony H4 v průběhu depozice iniciační vrstvy. Vlevo je hexagon bez povrchové úpravy, uprostřed hexagon již s částečně nanesenou vrstvou a vpravo je hexagon s kompletní iniciační vrstvou na svém povrchu.

Iniciační vrstva na povrchu hexagonů nebyla pevně vázána a pouhým dotykem ruky ji bylo možné částečně setřít.

3.3 Pokovování

Proces pokovování keramických vzorků byl vždy prováděn v prostředí vodných roztoků. Ať už se jednalo o komerční lázeň, či později roztok připravený z chemikálií přímo v laboratoři, tzv. vlastní roztok. V obou zmíněných případech byla na keramický povrch nanášena vrstva niklu.

U vlastního roztoku byly dále sledovány vlivy experimentálních podmínek procesu (způsob míchání, velikost kádinky apod.) na pokovování s cílem objasnit jeho kinetiku.

Jako první byl připraven roztok R1, ten byl však využit k jiným účelům, než k pokovování keramických vzorků a není tedy součástí této diplomové práce.

Komerční roztok R2

K poniklování povrchově ošetřených keramických vzorků byla prvně použita komerční lázeň, experimentálně označena R2. Ta byla připravena pouhým naředěním zakoupeného koncentráту vodou dle návodu na jeho etiketě. Jedná se o produkt s názvem Niklovací lázeň Ni-1 [41] od společnosti ELCHEMCo spol. s.r.o. Tato lázeň obsahuje $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jako zdroj niklu a je určena pro bezproudé niklování železa, mědi a mosazi. Zde byla použita na niklování keramického povrchu, k čemuž není primárně určena.

Koncentrát byl v láhvi důsledně protřepán a následně vodou naředěn v poměru 1:5. Takto připravená lázeň byla za stálého míchání teflonovým magnetickým míchadlem při 120 – 130 otáčkách za minutu ohřata na teplotu 95 – 98 °C. Do lázně byly vloženy odmaštěné keramické vzorky a iniciační tělíska (poniklovaný hexagon a poniklovaná ocelová podložka). Kádinka byla přikryta hodinovým sklem a uvnitř probíhal proces niklování za stálých podmínek,

dokud nebylo dosaženo pokovení keramických vzorků. Nutno podotknout, že při míchání docházelo mezi všemi přítomnými předměty ke kontaktu, kdy do sebe různě narážely a převalovaly se.

Vlastní roztok R3

Po zkušenostech s komerčním roztokem a po rešerši literatury bylo přistoupeno k namíchání vlastního roztoku pod označením R3. Tato kompozice byla vybrána na základě třech faktorů: Za prvé v literatuře byla uvedena vysoká rychlost depozice vrstvy, za druhé je roztok svým složením poměrně jednoduchý a za třetí jsou použité chemikálie běžně dostupné a cenově příznivé. Složení a pracovní podmínky roztoku R3 jsou uvedeny v Tabulce 10. Vylučovací rychlost 30 $\mu\text{m/h}$ udaná v tabulce odpovídá referenčnímu substrátu, na který bylo deponováno, nikoliv však nevodivému keramickému povrchu. Reálná depoziční rychlost na keramiku tak byla nižší.

Tabulka 10: Složení a pracovní podmínky roztoku R3 [21]

Chemikálie	koncentrace roztoku [g/l H ₂ O]
NiSO ₄ · 7H ₂ O	17
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	14
kyselina octová 80%	12
Pracovní podmínky	
Teplota [°C]	90 – 95
pH	5,2 - 5,5
Vylučovací rychlost [$\mu\text{m/h}$]	30

Po namíchání roztoku R3 dle Tabulky 10 a dosažení pracovních podmínek bylo postupováno obdobně jako u komerčního roztoku R2. Spolu s odmaštěnými keramickými vzorky byla do lázně vložena i iniciační tělíska. Za stálého míchání magnetickým míchadlem pak bylo niklováno a opět docházelo ke vzájemnému kontaktu předmětů v důsledku míchání. Takovým způsobem byly niklovány všechny keramické předměty s odmaštěným povrchem bez iniciační vrstvy. V případě vzorků s iniciační vrstvou na povrchu nebyla do lázně vkládána iniciační tělíska. Dále bylo v tomto případě zajištěno, aby v průběhu pokovování nedocházelo ke kontaktu mezi magnetickým míchadlem a vzorky.

Sledované proměnné parametry lázně (míchání, velikosti kádinky, iniciace a teplota)

Po namíchání vlastního roztoku a ověření jeho funkčnosti bylo pozorováno, jak je proces pokovování ovlivňován změnami parametrů jako jsou míchání, velikost kádinky, teplota a použití iniciačních tělísek či iniciační vrstvy.

Prvním zmíněnou proměnou byl způsob míchání. Za standartní modelový vzor bylo ustanoveno magnetické teflonové míchadlo. To bylo použito ve dvou rozměrech. Takzvané malé a velké míchadlo je zachyceno na Obrázku 5. Tato magnetická míchadla se točí na dně kádinky, a jak roztok, tak i předměty v něm jsou míchány odspodu. Dochází tedy k přímému kontaktu mezi míchadlem a keramickými vzorky. U obou zmíněných míchadel pak byly také zkoušeny různé rychlosti rotace míchadel za minutu. V neposlední řadě bylo využito míchání

roztoku pomocí ultrazvuku, kdy kádinka s roztokem byla vložena do vyhřáté ultrazvukové vany naplněné vodou. Takovýmto způsobem bylo zajištěno poměrně homogenní míchání vložené niklovací lázně.



Obrázek 5: Malé (vlevo) a velké (vpravo) teflonové magnetické míchadlo

Druhou sledovanou proměnou byla velikost kádinky. Experiment proběhl tak, že 400 ml roztoku R3 bylo nejprve připraveno v kádince o objemu 600 ml a následně také v druhé kádince o objemu 800 ml. Kádinka o objemu 600 ml má menší průměr dna a hladina roztoku je v ní tedy výše než v kádince o objemu 800 ml. Při již zmíněném použití stejného množství roztoku, pokovovaných vzorků a dalších proměnných byly sledovány změny v průběhu pokovování vzorků.

Třetí zmíněnou proměnou procesu byl způsob iniciace reakce. Iniciace probíhala vždy jen jedním ze dvou mechanismů: pomocí iniciačních tělísek, nebo pomocí iniciační vrstvy pro iontovou výměnu. V případě tzv. iniciačních tělísek se jednalo o již poniklovaný hexagon a poniklovanou ocelovou podložku (Obrázek 6). Tato tělíska byla vždy do lázně vložena současně (spolu se vzorky) po dosažení pracovní teploty lázně v počtu jeden hexagon a jedna podložka. Všechny keramické vzorky povrchově upravené pouhým odmaštěním případně broušením a leštěním byly niklovány právě za přítomnosti těchto tělísek. Druhým způsobem iniciace bylo nanesení tzv. iniciační vrstvy po celé ploše keramického vzorku (Obrázek 4). Tyto vzorky nebyly před depozicí odmaštěny a po nanesení iniciační vrstvy byly v lázni niklovány bez přítomnosti iniciačních tělísek.



Obrázek 6: iniciační tělíska (již poniklovaný hexagon a poniklovaná původně ocelová podložka)

Pracovní teplota lázně R3 byla převzata z literatury (Tabulka 10). Avšak pro ucelenost informací byl také testován roztok za laboratorní teploty bez zahřátí a bylo sledováno, zda i tak dojde k tvorbě niklového povlaku na povrchu vzorku. Na hexagon H4 byla nanesena iniciační vrstva a vzorek byl vložen do lázně R3, která byla namíchána za laboratorní teploty.

Lázeň nebyla v průběhu experimentu ani míchána, ani zahřívána a vzorek byl v lázni ponechán po dobu 14 dní.

3.4 Analýza lázně a naneseného povlaku

Experimentálně připravené vzorky povlaku niklu byly analyzovány metodami rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a profilometrie. Roztok *R3* byl pak podroben analýze na spektrofotometru. Před analýzou vzorků na SEM a profilometrií byly vzorky v několika případech speciálně upraveny. Tyto úpravy jsou detailně popsány v následující podkapitole.

Speciální úpravy vzorků před analýzou

V drtivé většině případů nepodléhaly vzorky po procesu pokovování dalším úpravám, a tak byly vrstvy Ni přímo pozorovány pomocí SEM. V několika případech však byla před analýzou zařazena jedna ze třech specifických úprav vzorků. A to konkrétně rozbití vzorku pro analýzu lomu, leptání Ni vrstvy kyselinou či odprášení povrchu vzorku pomocí iontového paprsku (FIB).

Rozbití vzorků za účelem vytvoření ostrého rozhraní bylo vedeno náhodným úderem kladiva do vzorku obaleného papírovým ubrouskem tak, aby po rozbití vzorku byly jeho úlomky v ubrousku zachyceny. Takto připravené úlomky byly připravené k analýze lomu pomocí SEM.

Druhým způsobem dodatečné úpravy vzorků bylo rozpouštění vrstvy niklu na povrchu vzorků pomocí kyseliny. Vzorky byly ponořeny asi do 1/3 své výšky do 5M HNO₃ a byly v roztoku kyseliny ponechány, dokud se vrstva niklu vzorku pod hladinou úplně nerozpustila, což trvalo přibližně 50 minut. 5M HNO₃ byla zvolena, jako kompromis mezi koncentrovanou formou HNO₃, kdy docházelo k leptání niklového povrchu vzorků i v celé jeho výšce nad hladinou a velmi zředěnou formou, kdy naopak nebylo pozorován téměř žádný účinek kyseliny na povrchu vzorku. I tak u některých vzorků docházelo ke vzlínání kyseliny po povrchu vzorku či defekty ve struktuře keramiky nad hladinu roztoku kyseliny, a tak nastávalo nerovnoměrné odleptávání vrstvy Ni a nebylo dosaženo tvorby ostrého rozhraní vrstvy niklu na povrchu keramiky.

Poslední použitá úprava byla prováděna na vzorku přímo v elektronovém mikroskopu pomocí zaostřeného iontového paprsku (FIB). Iontovým paprskem byla odprášena část povrchu vzorku, přičemž byla odprášena jak vrstva niklu, tak i malá část keramického substrátu. Pomocí analýzy BSE detektorem, lze tyto dva materiály vizuálně odlišit a určit tak tloušťku samotné vrstvy Ni.

Analýza mechanické profilometrie

Za účelem měření drsnosti povrchu vzorků byl použit mechanický profilometr Dektak XT (výrobce: Bruker). Nastavené experimentální parametry přístroje při měření jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 11: Parametry měřicího módu na mechanickém profilometru Dektak XT

Scan type	Standard Scan
Stylus Scan Range	65,5 μm
Profile	Hills and Valleys
Stylus Type	Radius: 12,5 μm
Stylus Force	3 mg
Scan Length	5000 μm
Scan Duration	30 s
Scan Resolution	0,555 $\mu\text{m}/\text{pt}$

Byly měřeny pokovované vzorky hexagonů *H5aR3t1:10* (č. 1 až č. 5) pěti odlišných úrovní drsnosti, kde byla pomocí HNO_3 odleptaná Ni vrstva přibližně na ploše poloviny každého měřeného vzorku. Drsnost keramického povrchu i drsnost niklové vrstvy byly měřeny vždy na jednom vzorku pro danou úroveň drsnosti původního keramického substrátu připraveného broušením a leštěním.

Nastavení parametrů SEM

Urychlovací napětí elektronového svazku bylo u nevodivých substrátů nastaveno na 5kV, aby nedocházelo k nadměrnému nabíjení povrchu vzorků. U vodivých substrátů a pro EDX analýzu bylo použito urychlovací napětí 10 kV.

Instrumentace spektrofotometrie

Absorbance a úbytek koncentrace NiSO_4 v lázni *R3* v průběhu pokovování bylo měřeno pomocí spektrofotometru V-10 Plus (výrobce: Onda). Využito bylo klasického měření absorbance roztoku oproti blanku vody. Data byla zapisována do Excelu, kde byla později také vyhodnocena.

Nejdříve byla připravena kalibrační řada roztoků o známých koncentracích: 17; 13,6; 10,2; 6,8 a 3,4 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{l H}_2\text{O}$. Jako první byl připraven nejkoncentrovanější roztok kalibrační řady s obsahem 17 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{l H}_2\text{O}$, 14 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 12 g 80% CH_3COOH , tedy identický ke složení lázně *R3*. Jeho postupným ředěním byly připraveny všechny kalibrační roztoky. Nejméně koncentrovaný roztok o koncentraci $c_m = 3,4$ g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{l H}_2\text{O}$ byl využit pro stanovení absorpční stability kalibrační roztoku a pro měření absorpčního spektra pro stanovení jeho maxima, při kterém následně probíhala veškerá měření. Stabilita kalibračního roztoku byla určena pomocí měření absorbance roztoku oproti blanku po dobu 15 minut. V dalším měření bylo hledáno absorpční maximum pomocí proměření absorbance v rozmezí vlnových délek 370 nm – 405 nm s krokem 5 nm, kde se dle literatury mělo nacházet absorpční maximum [32]. Při přesné detekci maxima byl pak krok měření zmenšen na polovinu. Následně byly při maximu absorbance proměřeny kalibrační roztoky a vytvořena kalibrační závislost absorbance na koncentraci,

ze které později byly na základě naměřených absorbancí roztoku *R3* určeny koncentrace $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v konkrétních časech procesu pokovování. Ve stanovených intervalech pěti či deseti minut (záleželo na konkrétním měření) bylo z lázně odebíráno vždy stejné množství roztoku pro naplnění kyvety. Odebraný roztok byl před měřením schlazen ve vodní lázni a následně proběhlo měření absorbance na UV-VIS spektrofotometru. Odebrané vzorky byly měřeny vždy opakovaně, vybrané pak i po delší časové prodlevě například 24 hodin (v závislosti na konkrétním experimentu).

4 VÝSLEDKY

V této kapitole budou představeny experimentálně dosažené výsledky. Nejdříve budou prezentovány keramické hexagony s různou drsností povrchu, dále vrstvy niklu připravené pokovením keramického povrchu a v neposlední řadě výsledky spektrofotometrické analýzy lázní, v kterých niklování proběhlo.

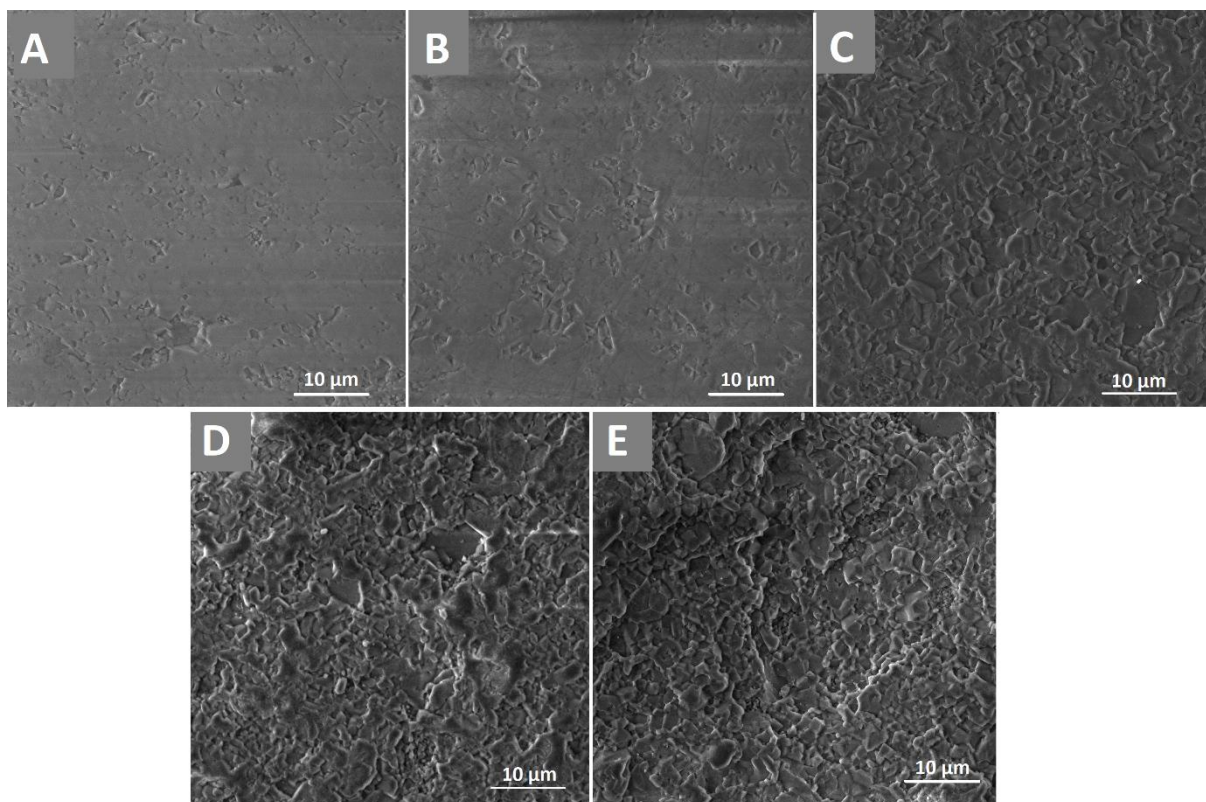
4.1 Keramické povrchy s různou drsností

Pomocí broušení a leštění se podařilo připravit keramické povrchy pěti odlišných úrovní drsnosti. Na fotografii (Obrázek 7) jsou zachyceny hexagony *H5* právě po takové povrchové úpravě. Úplně nalevo je vzorek *H5* č. 1, který byl leštěný na nejnižší úroveň drsnosti. Z makroskopického pohledu nastíněného na fotografii lze posoudit a rozeznat odlišnou drsnost povrchů vzorků jen minimálně, avšak experimentální výpovědní hodnotu pak nese až pozorování na úrovni mikrometrů.



*Obrázek 7: Hexagony *H5* po povrchové úpravě broušením a leštěním. Kde jsou vzorky seřazeny v pořadí dle úrovně drsnosti povrchu od nejvyštěnějšiho (zleva) č. 1, 2, 3, 4 až po nejdrsňjší č. 5, který je na fotografii poslední vpravo.*

Proto byly snímky broušených a leštěných povrchů keramických vzorků pořízeny na rastrovacím elektronovém mikroskopu (Obrázek 8), kde je sledovaný rozdíl v jejich drsnosti jasně znatelný. Snímky jsou na obrázku řazeny dle vzrůstající drsnosti povrchu, tedy pod označení A na Obrázku 8 vystupuje vzorek *H5* č. 1 s nejvyštěnějším povrchem, pod označením B pak vzorek *H5* č. 2 s drsňjší povrchem, drsnost se zvyšuje v řadě dle abecedy (C, D a E), kde pod značením E je prezentován vzorek *H5* č. 5 s nejdrsňjším povrchem.



Obrázek 8: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu SE detektorem jsou zachyceny vzorky hexagonů H5 s rozdílnou drsností keramického povrchu. Snímky jsou na obrázku řazeny podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu a označeny následovně: A= H5 č.1; B= H5 č.2; C= H5 č.3; D= H5 č.4; E= H5 č.5.

4.2 Vrstvy niklu na keramickém substrátu

Pokovováním bylo dosaženo vrstev niklu na keramickém substrátu. Z makroskopického pohledu byly nanesené vrstvy niklu souvislé. Nicméně při detailnějším pozorování vzorků pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byly ve vrstvách nalezeny defekty. Ty se lišily nejen v závislosti na podmínkách přípravy ale i na tvaru keramických vzorků. V této kapitole budou představeny snímky vrstev niklu na tvarově rozlišných keramických vzorcích za různých podmínek přípravy.

Nejprve budou představeny vrstvy niklu připravené v komerčním roztoku R2, následně vrstvy Ni připravené ve vlastním roztoku R3. Posléze pak budou prezentovány výsledky vrstev niklu na keramickém substrátu s různou drsností. V poslední podkapitole bude představeno složení vrstev a velikost částic niklu prezentovaných vzorků.

Vrstvy Ni připravené v komerčním roztoku R2

První pokovované keramické vzorky komerčním roztokem byly kuličky K1. Pro ilustraci postupného pokovování a tvorby makroskopicky pozorovatelného povlaku niklu na povrchu kuliček byly kuličky jedna po druhé vyjmuty z roztoku v pěti minutových intervalech v průběhu pokovování a zaznamenány na fotografii (Obrázek 9). Na Obrázku 9 lze jasně pozorovat, že povlak niklu se v čase na kuličce rozrůstá a po přibližně 30 minutách je možné sledovat kompletní šedostříbrnou vrstvu niklu po celém povrchu keramické kuličky.



Obrázek 9: Série kulíček K1 pokovovaných v roztoku R2 po dobu uvedenou nad každou z kulíček.

Při procesu depozice v lázni byly kulíčky míchány na spodu kádinky magnetickým míchadlem. Celý obsah se tak v kádince důsledně pohyboval. Protože vzorky K1 mají kulatý tvar, tak se při míchání otáčely a jezdily po dně nádoby, dostávaly se celou svou plochou povrchu do kontaktu nejen mezi sebou navzájem ale i se stěnou kádinky. Docházelo tedy k otěru vrstvy niklu z povrchu kulíček. Tento otěr byl pak jasně pozorovatelný v podobě niklových drážek na stěnách a dně kádinky či v podobě volných částic niklu v roztoku. Kulíčky však při makroskopickém pozorování vypadaly, že disponují souvislou vrstvou niklu (viz kulíčky po 30 a více minutách na Obrázku 9), tudíž se nabízela otázka zda-li se nikl nevylučuje na stěny kádinky přímo z roztoku. Tato hypotéza byla vyvrácena při analýze povrchu kulíček na rastrovacím elektronovém mikroskopu, kde se ukázala nesouvislost niklového povlaku. Na Obrázku 11A, lze pozorovat povrch vzorku kulíčky K1R2t1:00. Stříbrná plocha je vrstva niklu a tmavě šedé fleky jsou potom obnažený keramický povrch kulíčky. Snímek A ukazuje, že vrstvy niklu na povrchu kulíček nejsou souvislé, což je způsobeno právě otěrem kulíček o dno a stěny kádinky. Kromě preferované depozice niklu na keramiku tak nedochází k primárnímu vylučování niklu na stěnách kádinky. Celý vzorek K1R2t1:00 z makro pohledu je pak zachycen na fotografii (Obrázek 10).

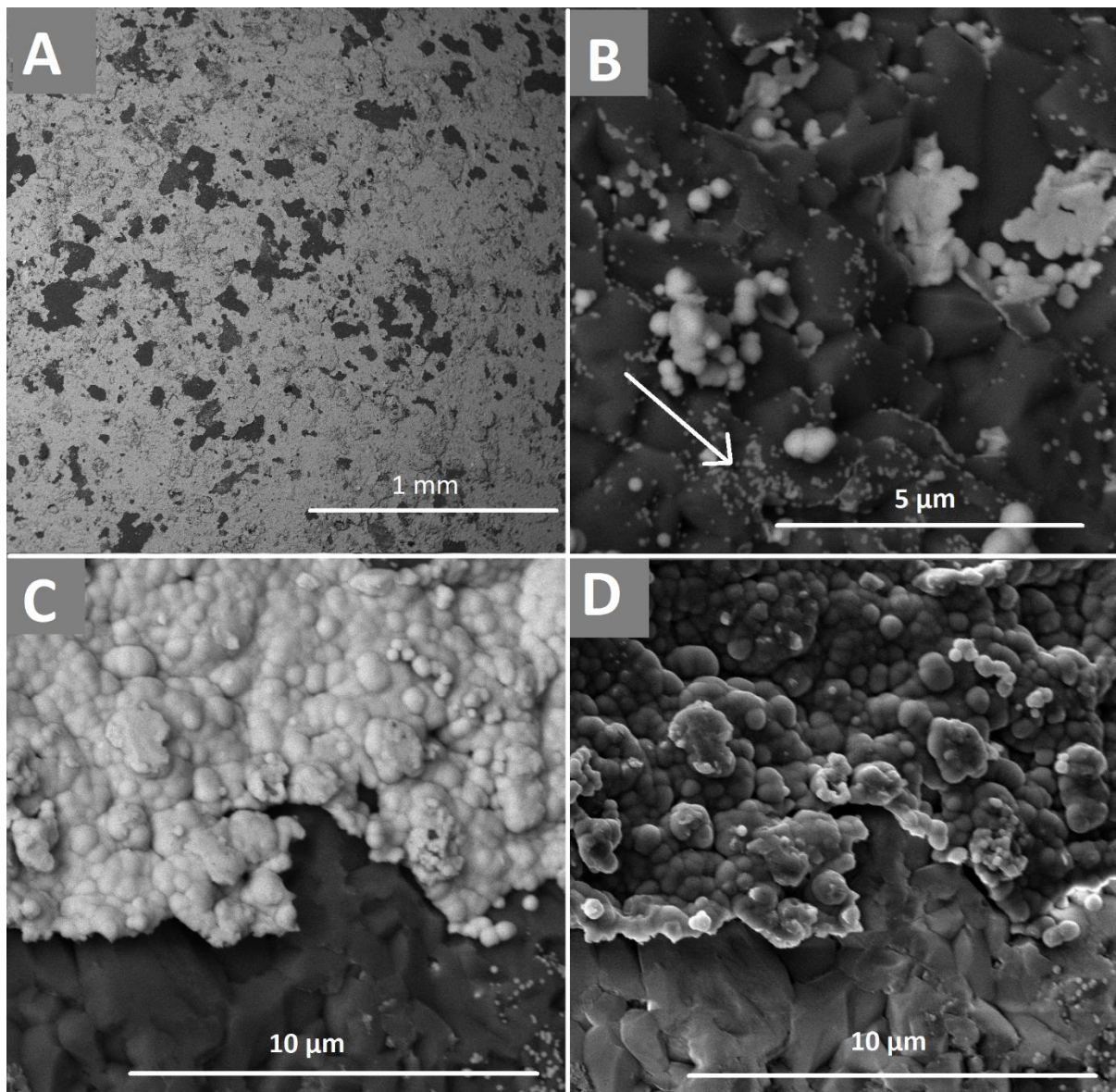


Obrázek 10: Fotografie vzorků K1R2t1:00 a H1R2t3:00

Vzorek K1R2t1:00

- Vrstvy nejsou souvislé (Obrázek 11A).

- Malé zárodky Ni (označené bílou šipkou) rostou ve větší celky a vzájemným srůstáním tvoří vrstvy na keramickém substrátu (Obrázek 11B).
- Povlak niklu má vlnitý charakter zapříčiněný srůstáním jednotlivých zrn (Obrázek 11C).
- Vrstva niklu má proměnlivou tloušťku (Obrázek 11D).

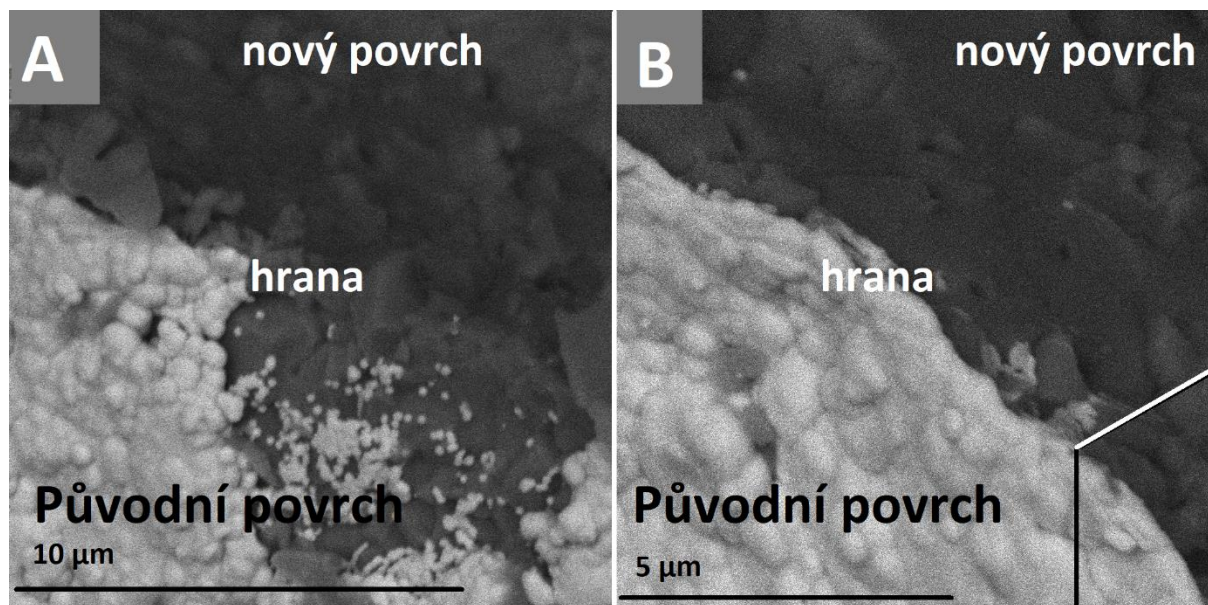


Obrázek 11: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu jsou zachyceny detaily vzorku K1R2t1:00. Snímky jsou na obrázku řazeny následovně: A= povrch kuličky K1R2t1:00; B= obnažený keramický povrch K1R2t1:00 se zárodky niklu (označeny šipkou); C= rozhraní vrstvy niklu a keramického substrátu vzorku K1R2t1:00; D= rozhraní vrstvy niklu a keramického substrátu vzorku K1R2t1:00. Použité detektory: snímky A, B, C= BSE detektor; snímek D= SE detektor.

Jeden z připravených vzorků kuliček K1R2t1:00, který je zobrazen na Obrázku 10, byl rozbit kladivem na kousky za účelem sledování rozhraní vrstva niklu-keramický substrát na průřezu, což přineslo cennou informaci o tloušťce vrstvy. Snímky rozhraní jsou představeny na Obrázku 12. Na všech čtyřech snímcích je originální povrch (nerozbité) kuličky v místech, na něž je možno sledovat bílý povlak niklu. Tam, kde povlak niklu končí, byla rozbitím

uměle vytvořena hrana a za ní (kolmo k vrstvě niklu) obnažený nový povrch keramiky, který původně náležel do objemu (nerozbité) kuličky.

- Vrstva Ni je opět v různých svých místech různě narostlá a uprostřed defektu, kde neproběhla dostatečná depozice, je možné sledovat jemné zárodky částic Ni. (Obrázek 12A).
- Při porovnání velikosti částic s měřítkem vynesemém na snímcích je možné určit, že vrstva niklu v těchto místech se pohybuje v okolí jednoho mikrometru (Obrázek 12B).



Obrázek 12: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu BSE detektorem jsou zachyceny detaily rozhraní úlomku vzorku na průřezu vzniklého rozbitím K1R2t1:00. Snímky jsou na obrázku řazeny následovně: A= rozhraní niklové vrstvy (s defektem) na povrchu a k ní kolmého povrchu kuličky K1R2t1:10; B= rozhraní niklové vrstvy na povrchu a k ní kolmého povrchu kuličky K1R2t1:10.

V komerční lázni byly dále pokovovány hexagony *H1*. Po pokovování byly opět sledovány makroskopicky souvislé vrstvy niklu na povrchu hexagonů (Obrázek 10). Na Obrázku 13 jsou pomocí BSE detektoru zachyceny snímky povrchu vzorku H1R2t3:00.

- Nejsou pozorovány větší defekty vrstev (Obrázek 13A).

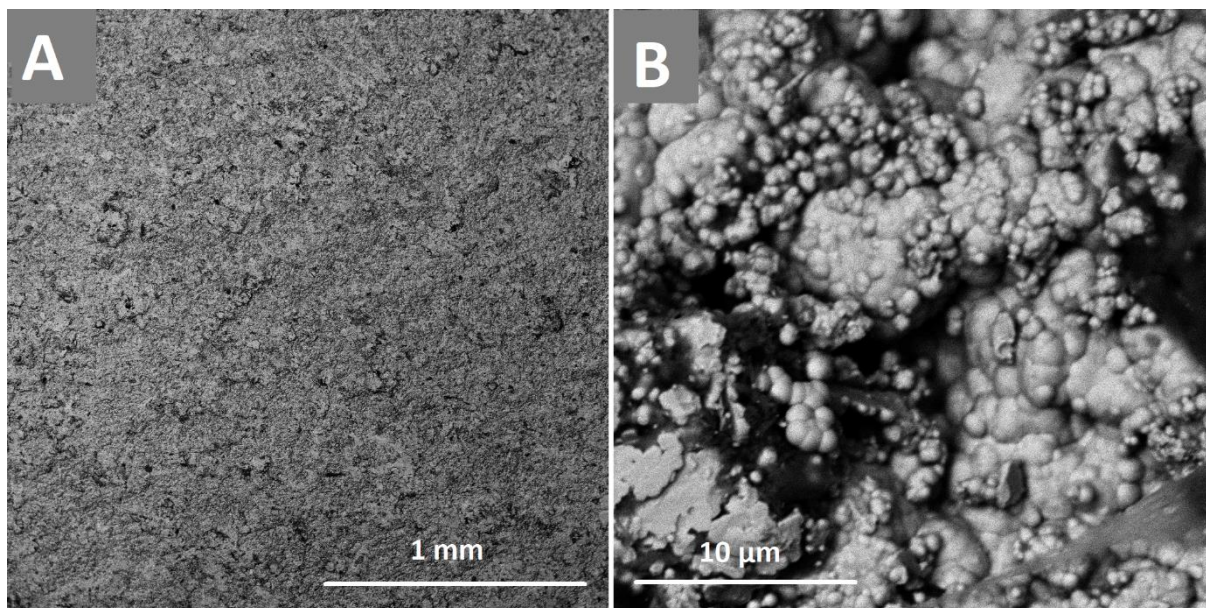
Tato skutečnost může být jednoduše vysvětlena na chování vzorků v lázni, kde hexagony jsou od kuliček nejen tvarově odlišné, ale i větší a tedy těžší, takže při nárazu magnetického míchadla se hexagon pouze převálí. Dochází tak pouze k občasnému náhodnému promíšení a převalení vzorku, a tedy výrazně menšímu otěru, než tomu bylo u kuliček *K1* a tedy k nižšímu počtu defektů.

- Vrstvy niklu jsou značně heterogenní (Obrázek 13B).

Na povrchu velkých narostlých částic niklu spojených v povlak jsou dále pozorovatelné jeho další zárodky a velmi malé částice. Jak již bylo zmíněno, částice niklu v průběhu procesu rostou. Z jakého důvodu by se měly po nějakém čase vylučovat na povrchu povlaku malé zárodky? Odpověď na tuto otázku je nutné hledat v dodržení

experimentálních podmínek konkrétního experimentu, za kterých byla depozice niklu prováděna. Celková doba depozice trvala tři hodiny, avšak přibližně v polovině pokovování bylo nutné roztok vyměnit, neboť již dosáhl své životnosti a výrazně se změnil jeho charakter. Vzorky byly tedy z roztoku vytaženy a po přípravě nové komerční lázně bylo v niklování pokračováno. Právě tato skutečnost se projevila na struktuře povlaku. Po vložení již částečně pokovených hexagonů do čerstvé lázně se nikl začal vylučovat na již vzrostlou vrstvu vyloučenou na keramický povrch z prvního roztoku za vzniku heterogenní struktury deponované vrstvy s širokou distribucí velikosti částic niklu

Velikost částic povlaku jednotlivých vzorků na snímcích je uvedena v Tabulce 15.



Obrázek 13: Na snímcích pořízených BSE detektorem na rastrovacím elektronovém mikroskopu je zachycen povrch vzorku H1R2t3:00. Snímky jsou na obrázku řazeny následovně: A= Vrstva Ni na povrchu vzorku H1R2t3:00; B= detailní pohled na heterogenní strukturu Ni povlaku vzorku H1R2t3:00. V pravém dolním rohu snímku B se nachází nečistota zachycená na povrchu povlaku.

Vrstvy Ni připravené ve vlastním roztoku R3

Pro možnost vzájemného porovnání výsledných vrstev niklu připravených v komerčním a vlastním roztoku byly vlastním roztokem nejprve niklovány vzorky keramických kuliček *K1* a hexagonů *H1*. Pokovené vzorky tohoto typu jsou zachyceny na fotografii (Obrázek 14). Po vytažení z lázně byly vzorky šedo stříbrné se třpytícím se povrchem. Na fotografii vzorky již bohužel takovým povrchem nedisponují, neboť fotografie byla pořízena přibližně po čtyřech měsících od vytažení vzorků z lázně a v důsledku dlouhodobého skladování na vzduchu je již povlak niklu značně zoxidovaný.



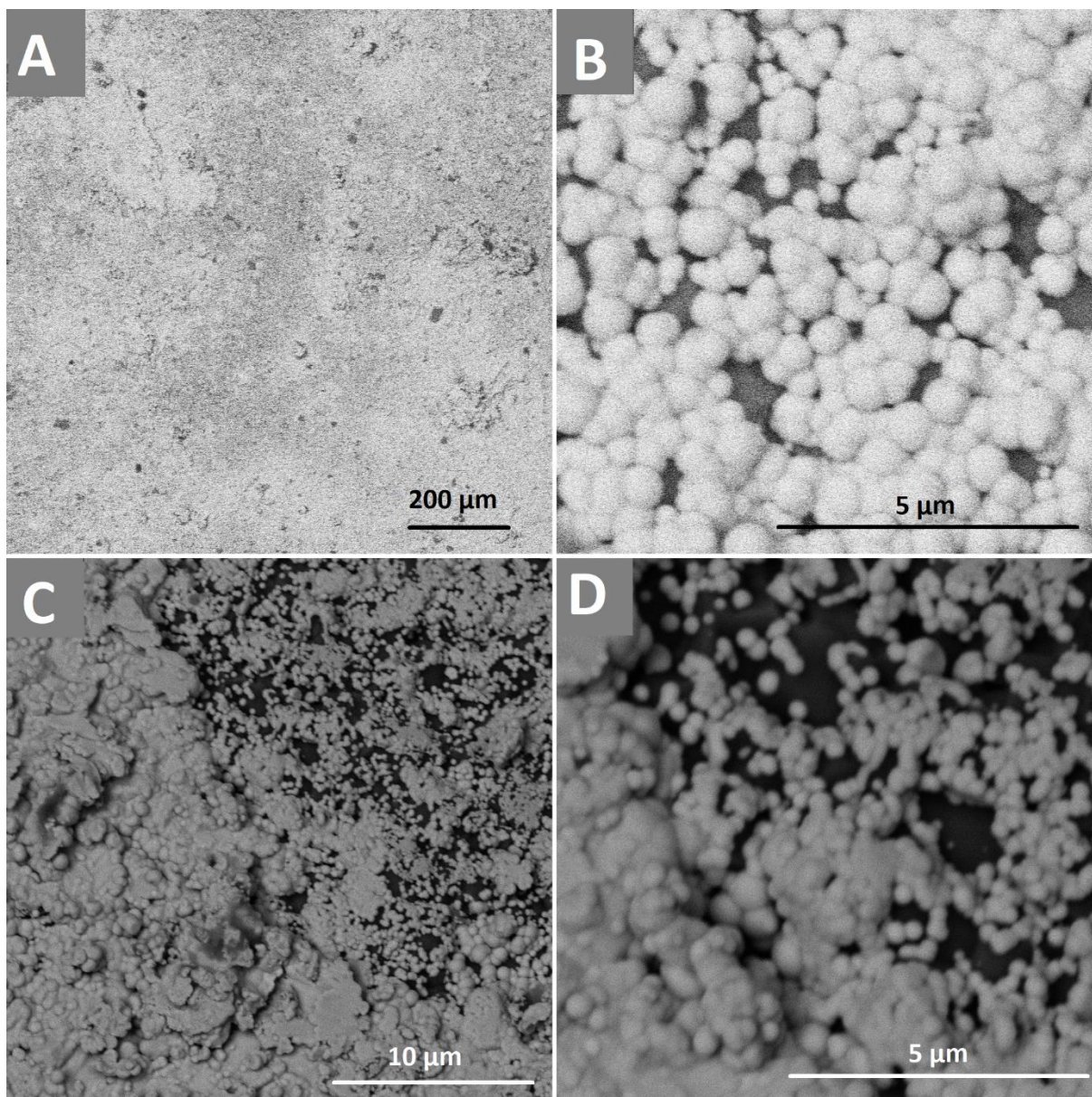
Obrázek 14: Fotografie vzorků *K1R3t0:30*, *H1R3t1:10* a *H1R3t1:10U*

Na Obrázku 15A a B je zachycen povrch kuličky *K1R3t0:30*, tedy kuličky *K1* po 30 minutách depozice v roztoku *R3*.

- Jemně ostrůvkovitý charakter vrstvy, kde ve střední oblasti snímku jsou částice niklu malé a osamocené, zatímco v levé a spodní části snímku již vzrostlejší částice začínají tvořit souvislejší vrstvy (Obrázek 15A)
- Na Obrázku 15B je zachycena situace růstu jednotlivých částic niklu a jejich srůstání v kompaktní vrstvu, kde pod bílou vrstvou částic prosvítá tmavě šedý keramický povrch.

Na snímcích C a D je poté zobrazen povrch vzorku *K1R3t1:00*, tedy kuličky *K1* po hodině depozice v roztoku *R3*.

- I po hodině depozice jsou přítomny defektní oblasti, kde růst částic probíhá jen velmi pomalu a vrstva se netvoří.
- Potvrzení skutečnosti, že vrstva niklu se nerozrůstá postupným roztahováním povlaku z jednoho bodu, nýbrž srůstáním jednotlivých částic do kompaktních celků.



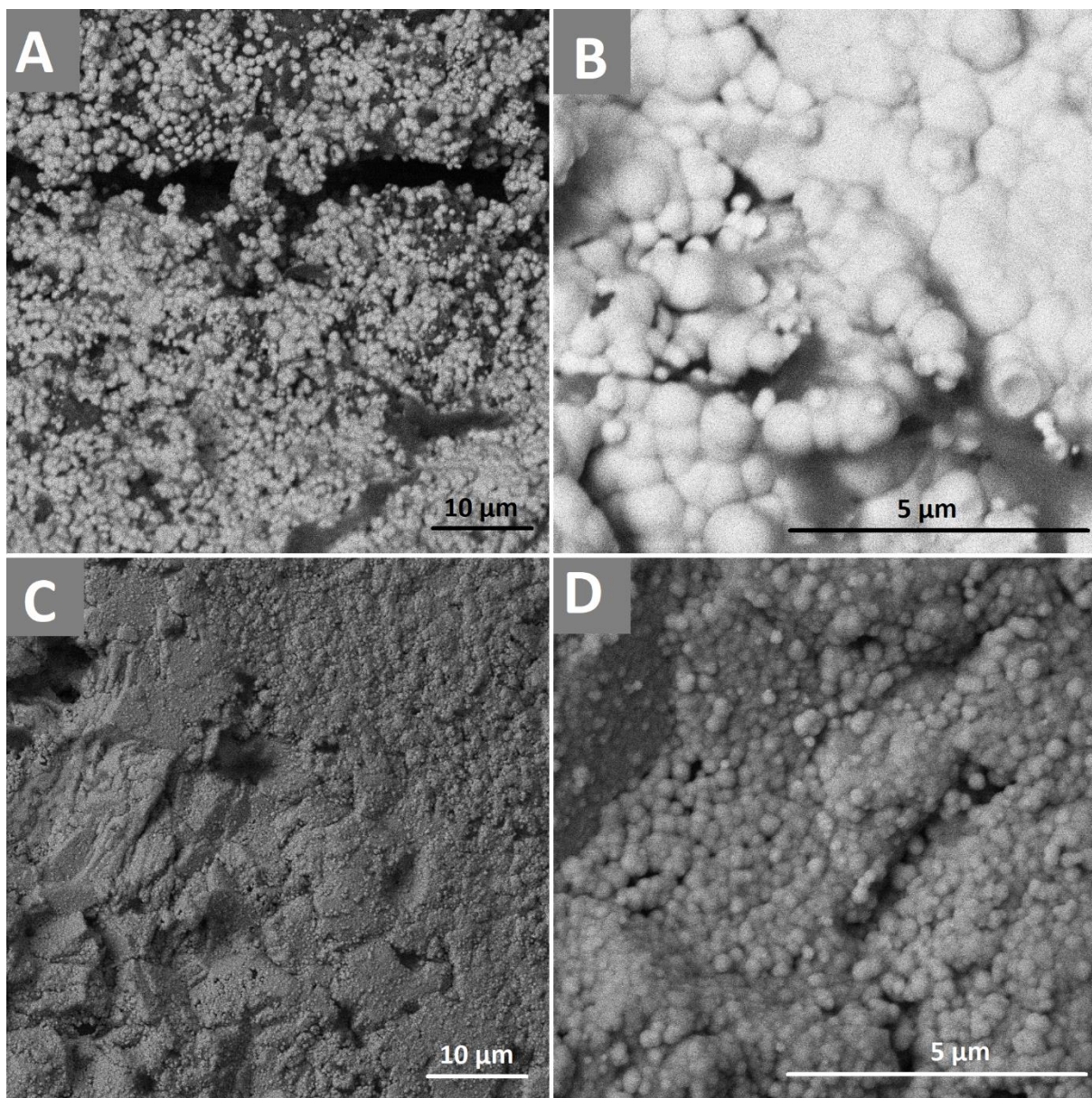
Obrázek 15: Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl BSE detektorem zachycen na snímcích A, B povrch vzorku K1R3t0:30 a na snímcích C, D povrch vzorku K1R3t1:00.

Dalším pokoveným keramickým vzorkem v lázni R3 byly hexagony typu H1. Po 70 minutách depozice vzorků v lázni bylo možné pozorovat makroskopicky souvislé vrstvy (Obrázek 14). Z tohoto důvodu byl určen čas 70 minut potřebný pro přípravu souvislých vrstev niklu na H1 v lázni R3. Takto připravené vzorky H1R3t1:10 a H1R3t1:10U jsou zachyceny na Obrázku 14. Tyto dva vzorky se lišily pouze tím, že lázeň v případě vzorku H1R3t1:10 byla míchána magnetickým míchadlem, zatímco lázeň pro přípravu H1R3t1:10U byla míchána v ultrazvukové vaně.

Vzorek H1R3t1:10

- Tvorbě ostrůvkovitého charakteru vrstvy přispívá nerovnost keramického podkladu (Obrázek 16A). Uprostřed snímku je zachycena menší nerovnost keramického substrátu, která se jeví hluboká kvůli špatnému hloubkovému rozlišení BSE detektoru.

- Ve větším detailu jiné oblasti vzorku však lze pozorovat dobře srostlé částice do kontinuálního povlaku (Obrázek 16B).



Obrázek 16: Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl BSE detektorem zachycen na snímcích A, B povrch vzorku H1R3t1:10 a na snímcích C, D povrch vzorku H1R3t1:10U. Rozdíl mezi těmito dvěma vzorky je ve způsobu míchání lázně, kdy vzorek H1R3t1:10 byl připraven v lázni míchané magnetickým míchadlem, zatímco H1R3t1:10U byl míchán pomocí ultrazvuku. V pravém dolním rohu snímku A i B je potom možné sledovat nečistoty na povrchu vzorku.

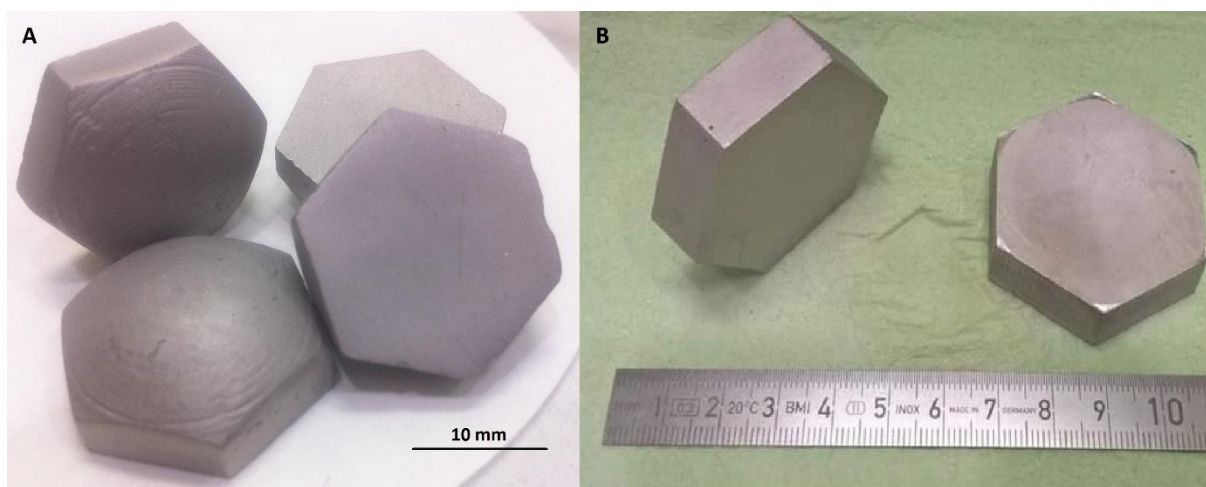
Vzorek H1R3t1:10U, tedy vzorek, kde byla lázeň při pokovování míchaná pomocí ultrazvuku.

- Povlak niklu připravený v ultrazvuku je kontinuální a přesně kopíruje reliéf keramického substrátu (Obrázek 16C).
- Kovová vrstva se skládá z velmi malých částic niklu s úzkou distribucí velikosti částic (Obrázek 16D).

Velikosti částic vzorků na snímcích je uvedena v Tabulce 15 a komentována v okolním textu.

Nutno dodat, že v případě ultrazvukové lázně nebylo z důvodu použitého instrumentálního vybavení dosaženo ideální pracovní teploty lázně, jako v případě, kdy bylo použito magnetické míchadlo (*H1R3t1:10* = Obrázek 16A a B), nýbrž teploty o 10 – 15 °C nižší, a tak depozice probíhala pomaleji. Otázkou je, do jaké míry tento teplotní faktor ovlivnil vznik vrstev složených z jemných částic niklu (Obrázek 17C a D), který je přisuzovaný právě míchání lázně pomocí ultrazvuku.

Pokovování hexagonů s iniciační vrstvou na keramickém povrchu. Jedná se o keramické hexagony *H1* a *H2*, které po nanesení iniciační vrstvy nesou označení *H1a* a *H2a*. Hexagony typu *H1a* byly v lázni *R3* podrobeny pokovování po dobu 70 minut a hexagony *H2a* po dobu 30 minut. Po tomto čase byly v obou případech pozorovány makroskopicky souvislé a lesklé vrstvy niklu na povrchu keramických předmětů (Obrázek 17).

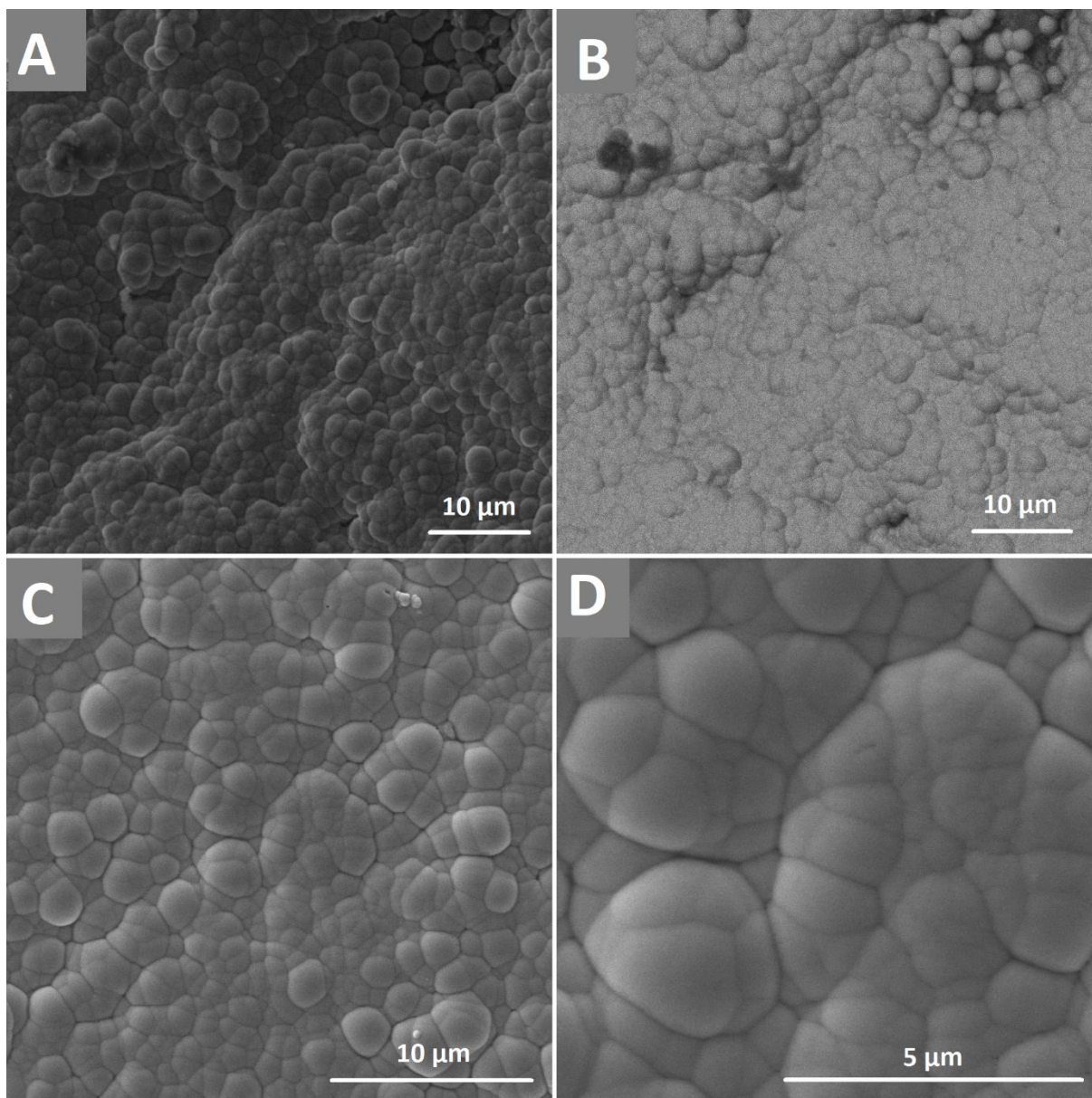


Obrázek 17: Na fotografii A jsou zaznamenány vzorky *H1aR3t1:10* a na fotografii B vzorky *H2aR3t0:30*.

Pohled na mikrostrukturu povrchu vzorků *H1aR3t1:10* a *H2aR3t0:30* je potom prezentován na Obrázku 18.

- Částice niklu disponují podobnou velikostí a jsou srostlé do kontinuální vrstvy.
- Jednotlivé částice již mezi sebou nemají žádný volný prostor či prolákliny, nedisponují pravidelným kulatým tvarem, nýbrž jejich tvar je definovaný prostorem, který nebyl obsazený sousedními částicemi (Obrázek 18C a D).
- Je možné sledovat menší částice s méně výraznými rozhraními srostlé do větších celků, které jsou od dalších větších částic či celků ohraničeny výraznějšími rozhraními (Obrázek 18D)

Na Obrázku 18A je SE detektorem zaznamenána oblast kontinuální vrstvy se záměrně vybraným pórem v pravém horním rohu snímku. Na defektu vrstvy je totiž dobře pozorovatelná jeho hloubka napovídající tloušťce vrstvy. Stejná oblast vzorku je také zaznamenána pomocí BSE detektoru na snímku B, kde je možné pozorovat již zmíněný pór ve vrstvě niklu, na jehož dně prosvítá keramický povrch hexagonu.



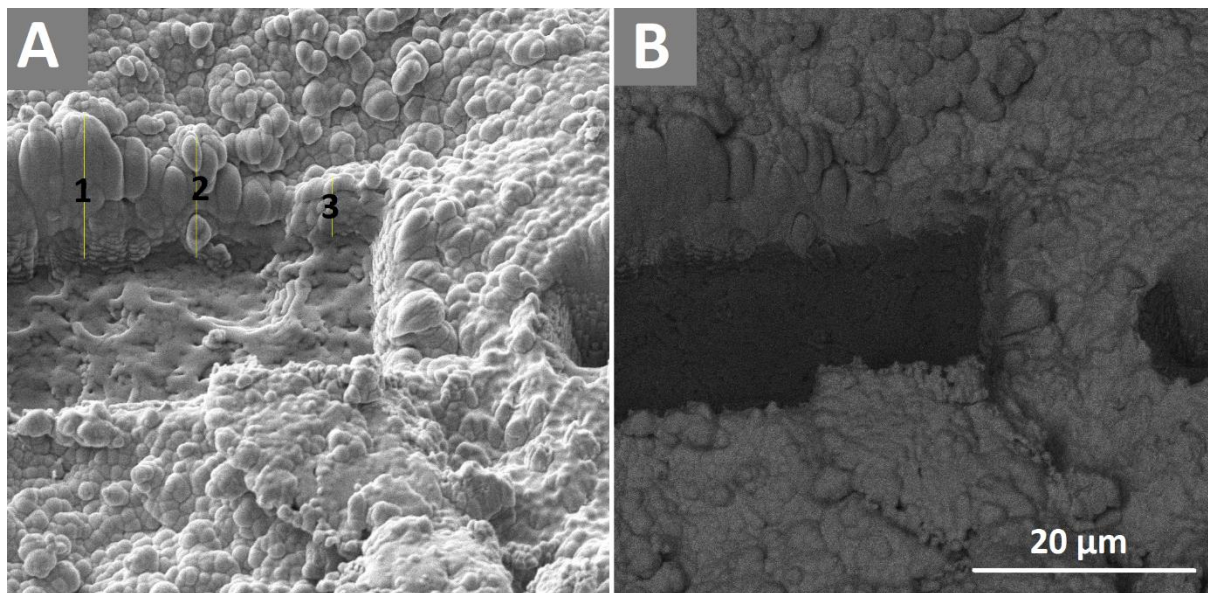
Obrázek 18: Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl zachycen na snímcích A, B povrch vzorku H1aR3t1:10 a na snímcích C, D povrch vzorku H2aR3t0:30. Tyto vzorky byly před pokovováním povrchově upraveny, kdy na jejich povrch byla nanесena tenká iniciační vrstva. Použité detektory: snímky A, C, D= SE detektor; snímek B= BSE detektor.

Náhodně vybraná oblast na povrchu vzorku H2aR3t0:30 byla upravena pomocí zaostřeného iontového svazku (FIB) pro získání informace o tloušťce vrstvy niklu. Iontovým svazkem byla odprášena vrstva niklu a spolu s ní i část keramického substrátu. Takto odleptaná oblast je prezentována na Obrázku 19. Na Obrázku 19A je oblast zachycena BE detektorem, na Obrázku 19B pomocí BSE detektoru.

- Na odprášeném profilu lze pozorovat proměnnou tloušťku vrstvy niklu, kde v levé části snímku v *místě 1* dosahuje povlak niklu tloušťky 12,9 μm , v *místě 2* tloušťky 10,8 μm a v *místě 3* pak tloušťky 5,5 μm . Průměrná tloušťka vrstvy niklu na snímku určena z těchto tří měření je tedy 9,7 μm (Obrázek 19A).

- Částice uvnitř vrstvy mají opět kulovitý a elipsoidní tvar rozličných velikostí (Obrázek 19).

Na Obrázku 19B je pak možné pozorovat světlešedou vrstvu niklu, která dosahuje až téměř dna vyleptané oblasti. To tedy ukazuje na skutečnost, že s vrstvou niklu byla odleptána i nepatrná část keramického substrátu, jež je na snímku znázorněn tmavě šedou. Zmíněné tmavě šedé zbarvení keramiky je pozorovatelné na dně a spodní straně řezu vrstvou.

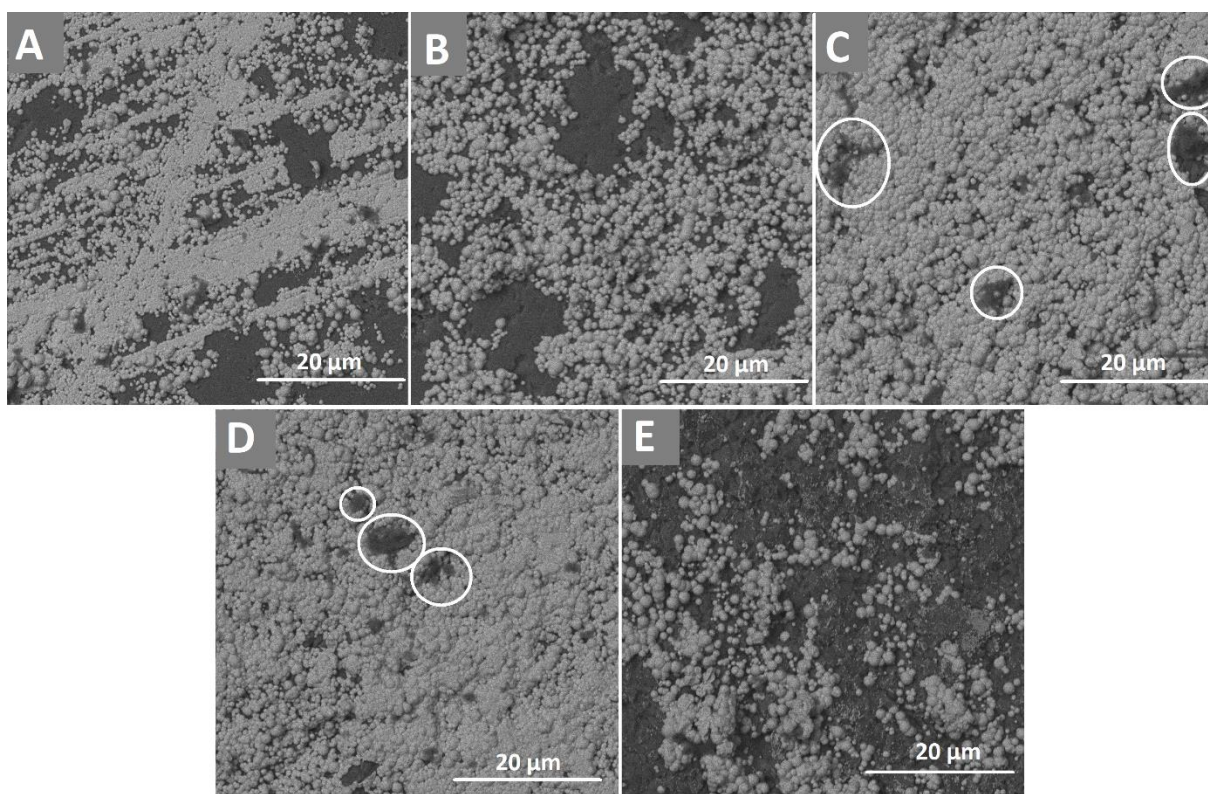


Obrázek 19: Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl zachycen na snímcích A (SE detektor) a B (BSE detektor) povrch vzorku H2aR3t0:30. Snímky jsou zachyceny pod úhlem 45° . $1=12,9\ \mu\text{m}$; $2=10,8\ \mu\text{m}$; $3=5,5\ \mu\text{m}$.

Vrstvy Ni připraveny ve vlastním roztoku R3 na keramický povrch s rozdílnou drsností

Keramické hexagony typu H5 s rozdílnou drsností povrchu prezentované na Obrázku 8 byly společně pokovovány v lázni R3 po dobu 70 minut. Výsledné povlaky niklu a jejich povrchu jsou ukázány na Obrázku 20. Snímky jsou číslovány abecedně podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu.

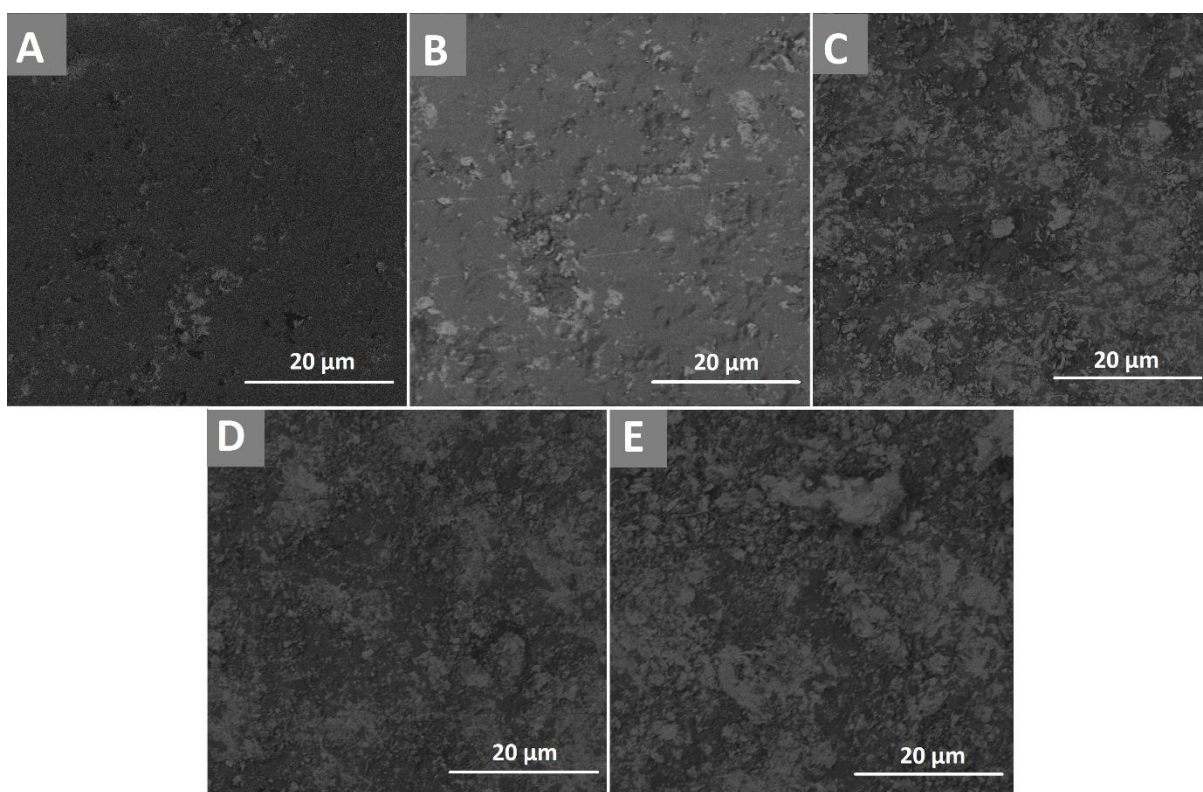
- Na Obrázku 20A, kde má keramický povrch nejnižší drsnost je možné sledovat nedokonalé pokrytí povrchu povlakem niklu, avšak v místech, kde je povlak souvislý, má charakter vrstvy pravidelné tloušťky. Podobná situace je pozorovatelná i na Obrázku 20B, byť je keramický povrch drsnější než v prvním případě.
- Na Obrázcích 20C a D jsou potom pozorovatelné kontinuální vrstvy částic. Negativní skutečností je však znečištění povrchu vzorku, kde jsou viditelné šedé cizorodé sloučeniny (označeny bílou křivkou).
- Na Obrázku 20E s nejdrsnějším keramickým povrchem tvoří částice niklu místo souvislého povlaku pouze shluky částic, rostoucí spíše do výšky a sami na sobě v sousedství obnaženého keramického povrchu.



Obrázek 20: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu BSE detektorem jsou zachyceny vzorky hexagonů H5R3t1:10 (B) s vrstvou niklu na keramickém povrchu s rozdílnou drsností. Snímky jsou na obrázku řazeny podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu a označeny následovně: A= H5R3t1:10 (B) č.1; B= H5R3t1:10 (B) č.2; C= H5R3t1:10 (B) č.3; D= H5R3t1:10 (B) č.4; E= H5R3t1:10 (B) č.5 Na snímcích C a D jsou bílou křivkou označeny cizorodé sloučeniny na povrchu.

Na již zmíněný keramický povrch hexagonu *H5* (Obrázek 8) s kontrolovanými úrovněmi drsnosti byla nanášena iniciační vrstva pro iontovou výměnu, jejíž složení je uvedeno v Tabulce 14. Tato vrstva nanášená otěrem ocelového kartáče o keramický povrch ulpívala na povrchu v závislosti na jeho drsnosti. Snímky vzorků (Obrázek 21) jsou opět seřazeny abecedně podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu.

- Na Obrázku 21A ulpělo jen minimální množství iniciační vrstvy, zatímco na dalších snímcích světle šedé barvy, příslušící právě iniciační vrstvě, jasně přibývá. Nejvýznamnější pokrytí keramiky vrstvou je pozorovatelné na Obrázku 21E.
- Se zvyšující se drsností keramického povrchu, je tedy otěrem nanášeno větší množství iniciační vrstvy.

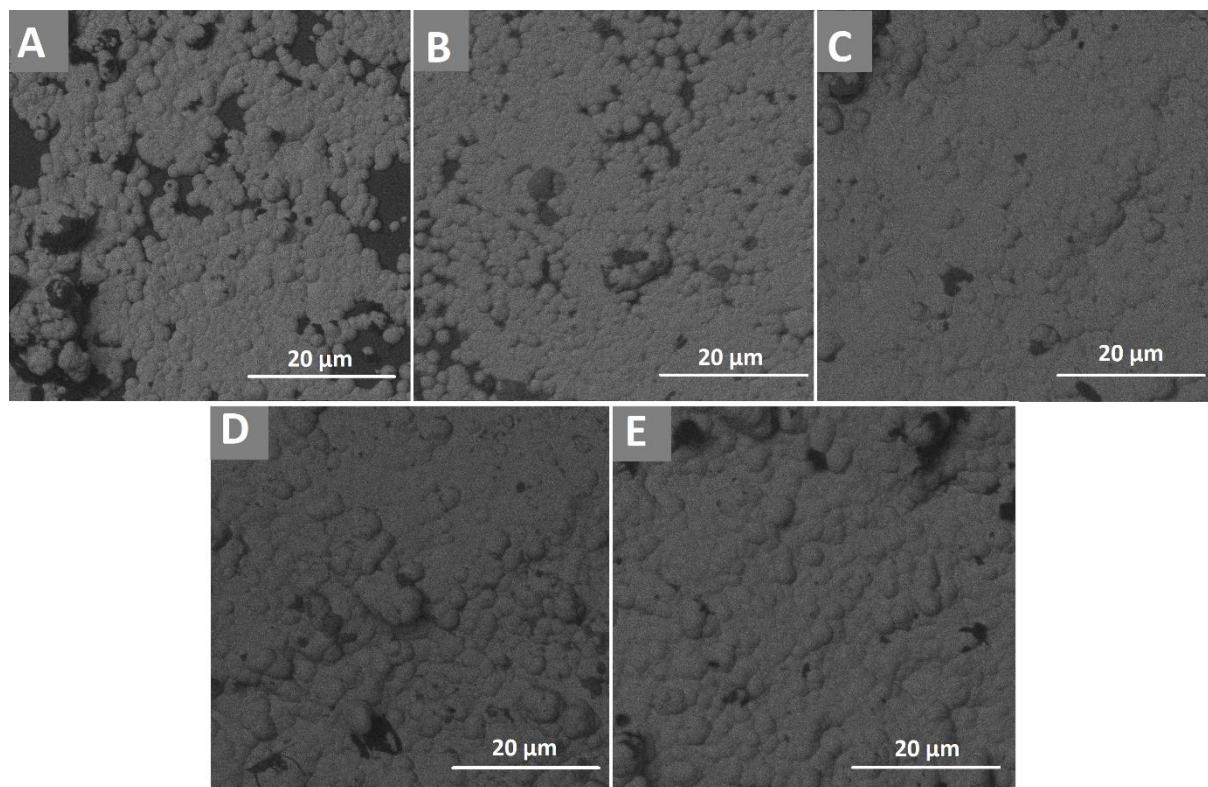


Obrázek 21: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu BSE detektorem jsou zachyceny vzorky hexagonů *H5a* (B) s iniciační vrstvou na keramickém povrchu s rozdílnou drsností. Snímky jsou na obrázku řazeny podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu a označeny následovně: A= *H5a* (B) č.1; B= *H5a* (B) č.2; C= *H5a* (B) č.3; D= *H5a* (B) č.4; E= *H5a* (B) č.5.

Vzorky hexagonů *H5* s pěti odlišnými úrovněmi drsnosti a iniciační vrstvou na povrchu byly niklovány v lázni *R3* po dobu 70 minut. Výsledné povrchy vzorků jsou prezentovány na Obrázku 22, kde jsou snímky opět seřazeny abecedně dle vzrůstající tvrdosti povrchu.

- Na Obrázcích 22A a B je možné sledovat tenké povlaky niklu pravidelné tloušťky, avšak s nedokonalým pokrytím keramického povrchu, a to zejména u vzorku s nejmenší drsností, tedy na Obrázku 22A.
- Na Obrázcích 22C, D a E je možné sledovat dobře srostlé částice niklu tvořící kompaktní vrstvy. V případě vzorků (*H5aR3t1:10* č. 4 a č. 5) na Obrázcích 22D a E

Ize sledovat nejen souvislé vrstvy, ale v určitých oblastech snímku také růst částic do výšky zapříčiňující nepravidelnou tloušťku vrstvy.



Obrázek 22: Na snímcích pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu BSE detektorem jsou zachyceny vzorky hexagonů H5aR3t1:10 (A) s vrstvou niklu na keramickém povrchu s rozdílnou drsností. Snímky jsou na obrázku řazeny podle vzrůstající drsnosti keramického povrchu a označeny následovně: A= H5aR3t1:10 (A) č.1; B= H5aR3t1:10 (A) č.2; C= H5aR3t1:10 (A) č.3; D= H5aR3t1:10 (A) č.4; E= H5aR3t1:10 (A) č.5.

Kvantifikace drsnosti

Pro objektivní porovnání drsnosti vzorků před pokovením (keramického povrchu) a po pokovení (kovového povrchu) byla použita analýza mechanické profilometrie. Parametry drsnosti byly vyhodnoceny pomocí softwaru mechanického profilometru Dektak XT (výrobce: Bruker) dle normy ISO 4287 [42] přímo z naměřeného profilu vzorku. Hlavním sledovaným parametrem, který byl zvolen jako kritérium hodnocení daného měření, je parametr P_a , který je aritmetickým průměr absolutních hodnot všech profilových odchylek od střední čáry profilu měřeného vzorku v celém rozsahu měření. Jedná se tedy zcela o čistě statistickou hodnotu, která nemusí být vždy efektivní při hodnocení drsnosti povrchu, avšak je jedním z nejpoužívanějších parametrů. Byly měřeny profily keramického povrchu a již pokovovaných povrchů vzorků H5aR3t1:10 (A) č. 1 až č. 5, tedy pěti úrovní drsnosti. Snímky keramického povrchu z elektronového mikroskopu jsou ukázány na Obrázku 8 a již pokovovaného povrchu na Obrázku 22. Parametr P_a profilu jednotlivých vzorků je uveden v Tabulce 12.

Tabulka 12: Parametr P_a keramického a již pokoveného povrchu vzorků H5aR3t1:10 (A) č. 1 až č. 5

	Pa [μm]		Relativní nárůst parametru Pa
	Keramický povrch	Pokovený povrch	
H5aR3t1:10 (A) č. 1	0,19	0,35	0,81
H5aR3t1:10 (A) č. 2	0,13	0,27	1,08
H5aR3t1:10 (A) č. 3	0,24	0,61	1,50
H5aR3t1:10 (A) č. 4	0,25	0,58	1,28
H5aR3t1:10 (A) č. 5	7,79	9,13	0,17

U prvních čtyř vzorků se hodnoty parametru P_a pohybují v desetinách mikrometru u pátého dokonce v jednotkách mikrometru. Z tabulky je zřejmé, že pokovením keramického vzorku o určité drsnosti je dosaženo vrstvy niklu s vyšší drsností.

Složení vrstev a velikost částic niklu v připravených vrstvách

Analýza obsahu fosforu ve vrstvách niklu připravených bezproudou depozicí na keramický substrát byla provedena pomocí EDX detektoru na rastrovacím elektronovém mikroskopu. V Tabulce 13 je uvedeno zastoupení fosforu v povlaku u jednotlivých vzorků. Zbylý dopočet do 100 % tvoří nikl, případně uhlík a nečistoty na povrchu vzorku v jednotkách procent. Mimo jiné byl občas pozorovaný procentuální obsah hliníku a kyslíku, tedy přítomnost Al_2O_3 , a to v případě analýzy tenké či defektní vrstvy niklu, kdy byl detekován i keramický substrát pod vrstvou.

Tabulka 13: Obsah fosforu v povlaku niklu jednotlivých vzorků detekovaný pomocí EDX (16% zastoupení fosforu v hmotnostních procentech odpovídá přibližně 23% zastoupení fosforu v atomových procentech.)

K1R2t1:00	H1R3t1:10	H1R3t1:10U	H2aR3t0:30	H1aR3t1:10
P [hm.%]	P [hm.%]	P [hm.%]	P [hm.%]	P [hm.%]
13,6	15,8	15,1	15,7	15,9

Pro kompletní přehled složení vrstev, zde bude doplněno i složení iniciační vrstvy pro iontovou výměnu, která se při tvorbě niklového povlaku rozpustí v roztoku. Složení vrstvy uvedené v Tabulce 14, analyzované pomocí EDX detektoru, náleží drátu z kartáče, kterým byla vrstva nanášena. Iniciační vrstva na keramickém povrchu je příliš tenká a při její analýze byl ve velké míře detekovaný i keramický substrát pod vrstvou. Detekované složení pak neodpovídalo reálnému složení iniciační vrstvy. S přihlédnutím k výsledkům analýzy drátu i tenké vrstvy, kde v druhém případě vystupují kromě prvků keramiky stejné prvky, jako v případě prvním, je prezentováno složení drátu, neboť zde jsou prvky zastoupeny ve správném poměru v dopočtu přibližně do 100 %.

Tabulka 14: Složení iniciační vrstvy pro iontovou výměnu detekované pomocí EDX

	w [hm.%]
Fe	81,41
Cu	11,35
O	7,20
C	3,23

Pomocí softwaru Fiji (výrobce: Fiji contributors) byly změřeny průměry částic niklu na snímcích pořízených rastrovacím elektronovým mikroskopem. Vždy bylo změřeno okolo dvaceti částic na jednom snímku, aby měly výsledky výpovědní hodnotu. Průměry částic niklu jednotlivých vzorků jsou prezentovány v Tabulce 15.

Tabulka 15: Rozměry kulových částic niklu tvořící vrstvy. Výjimkou je vzorek „K1R2t1:00 Ni zárodky“, kde byla měřena velikost zárodků částic niklu, které na obnaženém Al_2O_3 povrchu netvoří kontinuální vrstvy (viz Obrázek 11, snímek B).

	průměr částic [μm]
K1R2t1:00	$0,56 \pm 0,09$
K1R2t1:00 Ni zárodky	$0,09 \pm 0,01$
K1R2t1:00 úlomky	$0,53 \pm 0,09$
H1R2t3:00	$1,1 \pm 0,2$
K1R3t0:30	$0,7 \pm 0,1$
K1R3t1:00	$0,5 \pm 0,1$
H1R3t1:10	$0,9 \pm 0,2$
H1R3t1:10U	$0,43 \pm 0,06$
H1aR3t1:10	$2,3 \pm 0,3$
H2aR3t0:30	$2,2 \pm 0,2$

4.3 Měření absorbance lázně a stanovení koncentrace $NiSO_4$ v lázni R3

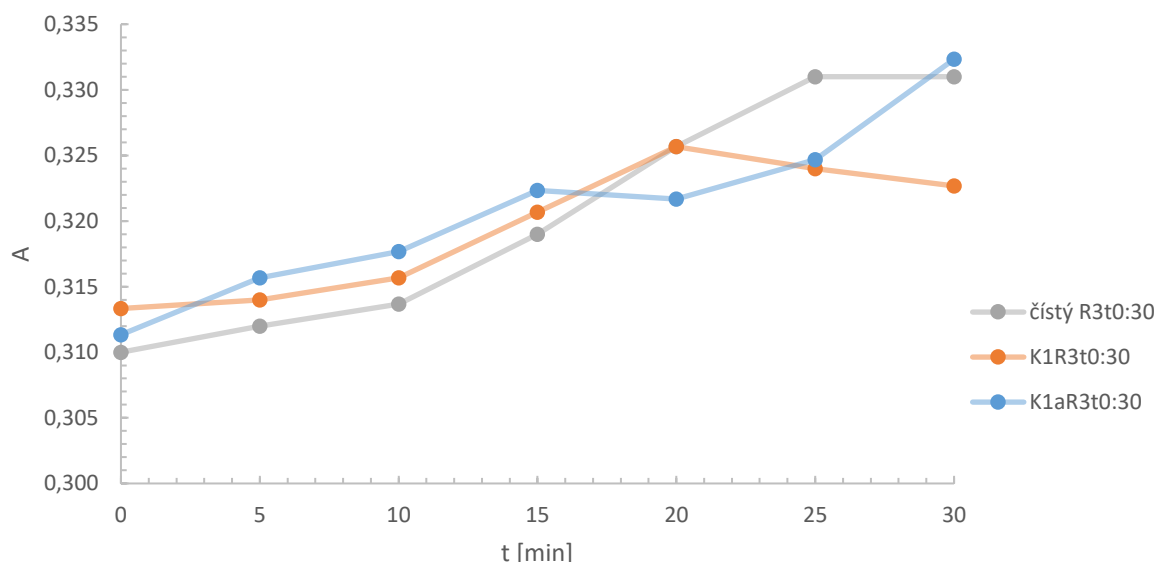
Spektrofotometrické měření lázně R3 bylo prováděno za různých experimentálních podmínek pokovování, kdy byly sledovány důsledky rychlosti míchání, velikosti míchadla, způsobu míchání a velikosti kádinky na hodnoty absorbance roztoku. Zmíněné parametry budou detailně rozebrány v kapitole Diskuze, konkrétně v podkapitole věnující se kinetice procesu (strana 63).

Absorbance lázně R3 odpovídá přímo úměrně koncentraci $NiSO_4$, tedy jeho obsahu v roztoku. Pro přehlednost jsou výsledné grafy uvedeny ve formě závislosti absorbance na čase, protože určitých případech by nebyl popis pomocí koncentrace správný. Tato skutečnost bude dále rozvinuta, diskutována a vysvětlena níže (strana 63).

Nejprve byl proveden referenční experiment, při kterém bylo do lázně R3 v kádince umístěno pouze míchadlo a termočlánek pro měření teploty. Do kádinky tedy nebyly vloženy žádné vzorky na pokovování ani startovací tělíska. Lázeň byla zahřáta a udržována na pracovní teplotě. Absorbance této čisté lázně R3 je vynesena šedými body v grafu (Obrázek 23). Lze sledovat jasný trend růstu absorbance lázně v čase.

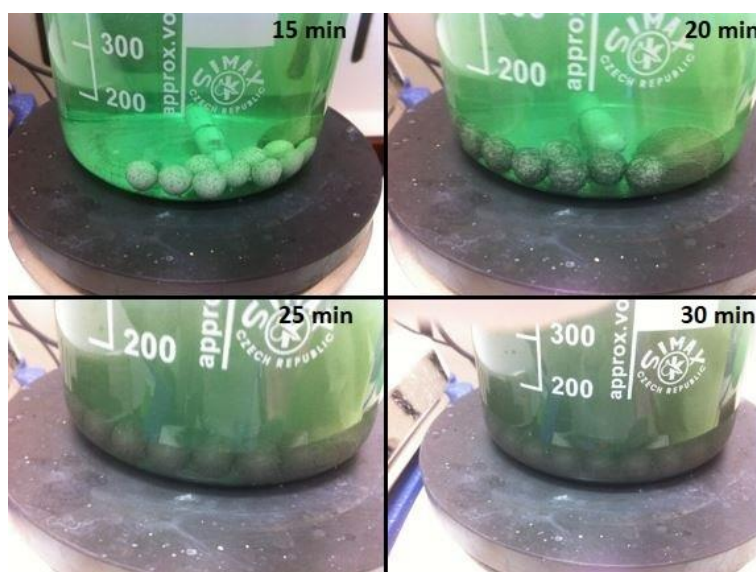
V grafu (Obrázek 23) je také zanesena druhá datová řada (oranžové body) odpovídající absorbanci lázně R3 v průběhu pokovování kuliček K1. Kromě deseti kuliček byla také přítomna startovací tělíska (pokovovaný hexagon a podložka). První oranžový bod v čase 0 minut odpovídá absorbanci roztoku po zahřátí na pracovní teplotu a tedy čase, ve kterém byly do lázně vloženy vzorky kuliček spolu se startovacími tělísky. Absorbance v čase stoupá až do bodu v čase 20 minut od vložení vzorků do roztoku, kde nabývá nejvyšší hodnoty, potom nastává postupný pokles absorbance roztoku v čase.

Třetí datová řada (modrá barva) odpovídá absorbanci v lázni R3 kuliček, kde bylo pro iniciaci reakce použito iniciační vrstvy. Ostatní experimentální podmínky byly zachovány stejné, jako v předchozím případě. Absorbance mírně stoupá do času 15 minut, kdy v čase 20 minut mírně stagnuje, následuje opětovný a strmější růst absorbance až do času 30 minut.



Obrázek 23: Graf závislosti absorbance roztoku na čase. Šedé body zastupují samotný čistý roztok R3, oranžová data reprezentují absorbanci roztoku, ve kterém jsou pokovovány kuličky K1 a modrá řada roztok, ve kterém jsou pokovovány kuličky K1 s iniciační vrstvou na povrchu, tedy kuličky K1a.

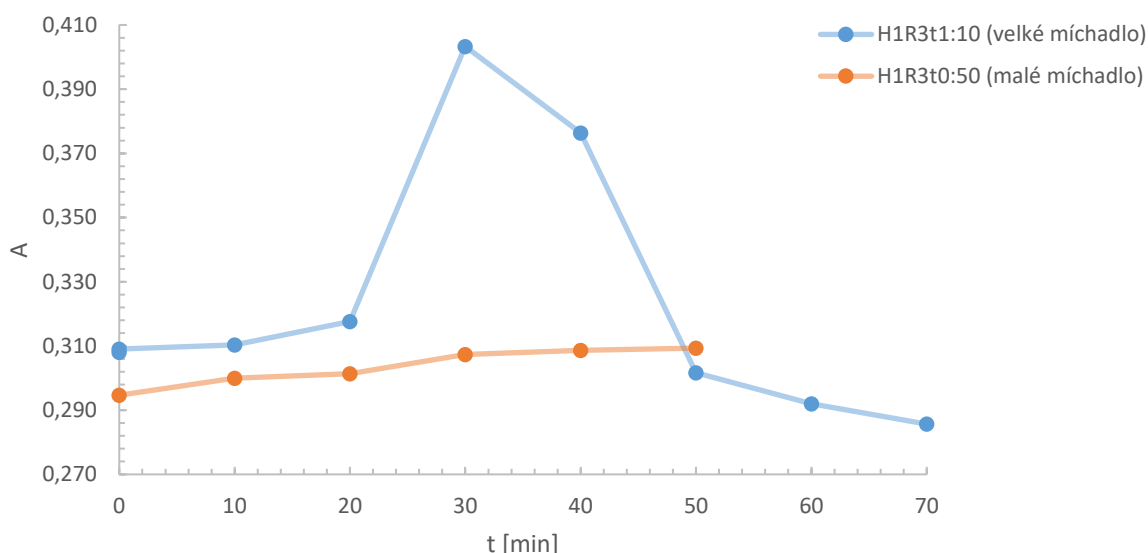
V průběhu měření byl čistý roztok R3 (šedá datová řada) po celou dobu zelený a čirý. Stejný trend vykazoval i roztok obsahující kuličky s iniciační vrstvou (modrá datová řada). Zatímco v roztoku obsahujícím kuličky (oranžová datová řada) byl nejdříve pozorován postupný růst niklové vrstvy na vzorcích kuliček a v čase okolo 25 minut vznikl v původně čirém roztoku šedý zákal v celém jeho objemu. Postupný nárůst niklové vrstvy a vznik zákalu je zachycen na Obrázku 24.



Obrázek 24: K1R3t0:30 v průběhu pokovování

V dalším experimentu byly připraveny dvě identické lázně R3, ve kterých byly za stejných podmínek niklovány hexagony. Jedinou proměnou v tomto procesu bylo použití „malého“ v jedné lázni a „velkého“ magnetického míchadla v druhé lázni. Tato míchadla jsou zachycena na Obrázku 5. Výsledná data měření absorpance roztoku jsou vynesena v grafu (Obrázek 25).

- U vzorku s velkým míchadlem (modrá datová řada) byl sledován prudký nárůst absorpance ve 20. minutě procesu. Tento nárůst byl doprovázen pozorovatelnou tvorbou niklového povlaku na vzorcích a následným zakalením roztoku okolo času 25 minut od začátku pokovování.
- Oranžová datová řada náleží absorpanci roztoku míchaného malým míchadlem. V průběhu pokovování vzrůstala absorpance jen velmi pomalu a na povrchu hexagonů nebyla vizuálně pozorována téměř žádná tvorba Ni povlaku. Navíc v časovém intervalu 30–50 minut absorpance stagnovala na stejných hodnotách. Z těchto důvodů bylo měření předčasně ukončeno.

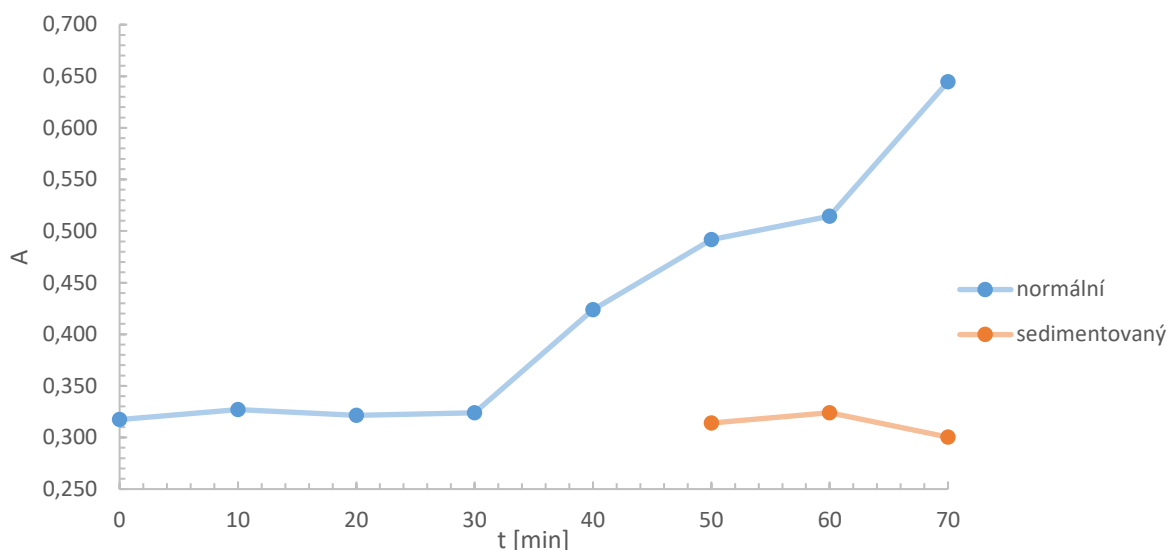


Obrázek 25: Graf závislosti absorpance roztoku R3, obsahující hexagony H1 jako pokovující se vzorky, na čase. V obou případech proběhlo pokovování za stejných podmínek kromě druhu míchadla. Modrá data reprezentují roztok, který byl míchán velkým míchadlem, zatímco oranžová data ukazují absorpanci v čase míchaného malým míchadlem.

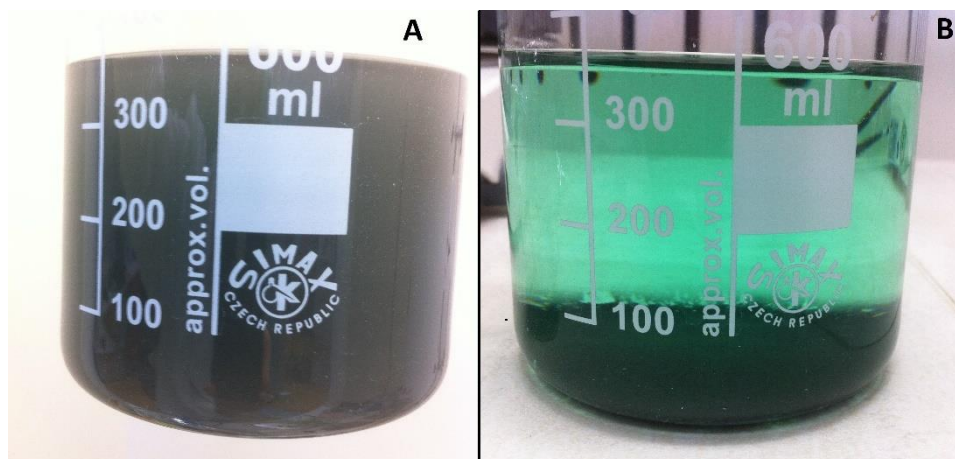
Třetím způsobem míchání roztoku bylo míchání pomocí ultrazvuku. Roztok v kádince byl vložen do ultrazvukové lázně naplněné vodou. Pokovovány byly opět hexagony H1 ve stejném počtu, za stejných podmínek, lišících se pouze způsobem míchání a bohužel i pracovní teplotou lázně, která se pohybovala z důvodu instrumentálního vybavení 10-15 °C pod ideální pracovní teplotou používanou v ostatních případech.

Modrá datová řada v grafu (Obrázek 26) odpovídá absorpanci roztoku, který byl v průběhu procesu pokovování odebrán, ihned chlazen a měřen. Zde je pozorovatelný jasný trend stoupající absorpance roztoku, včetně prudkého nárůstu po 30. minutě k velmi vysokým hodnotám.

Oranžová data náleží již odebraným roztokům v prvním případě, které byly po měření ponechány v laboratoři do dalšího dne z důvodu sedimentace malých částic niklu. Takto vyčěrené vzorky byly měřeny po 17 hodinách od konce pokovování. Rozdíl mezi těmito dvěma měřeními je jasně ilustrovaný na Obrázku 27, kde je na Obrázku 27A zachycený roztok v čase 70 minut (modrá datová řada), který je kompletně černý. Na Obrázku 27B je tentýž roztok v čase 70 minut pokovování, avšak po 17 hodinách odstátí při laboratorní teplotě (oranžová datová řada), kdy došlo k sedimentaci a pokrytí dna kádinky černým povlakem. Absorbance sedimentovaného (vyčěreného) roztoku na konci procesu je nižší než na jeho počátku.



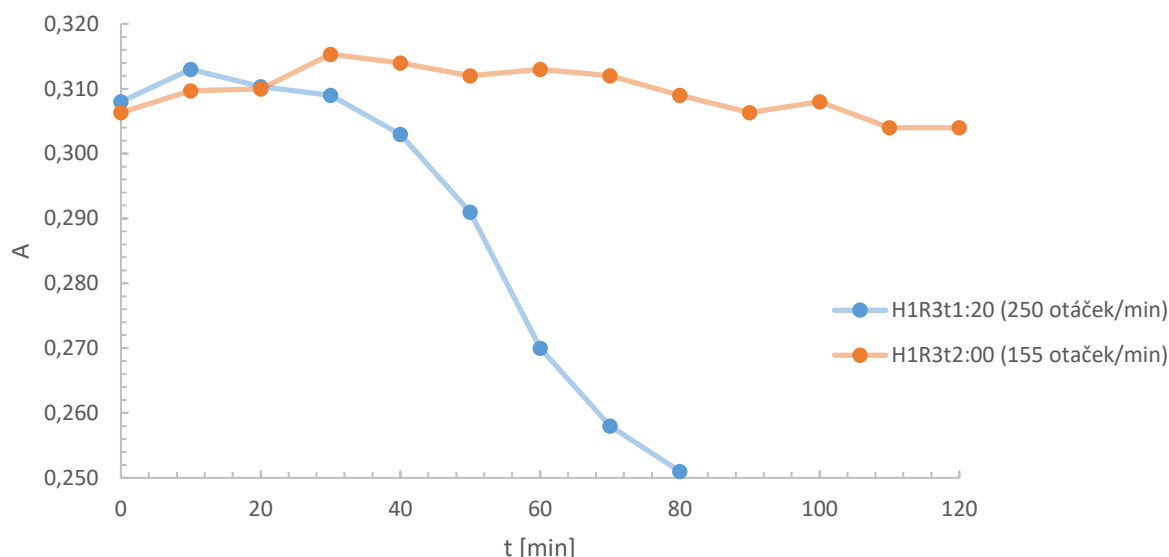
Obrázek 26: Graf závislosti absorbance na čase roztoku R3 obsahující hexagony H1 jako pokovující se vzorky. Roztok byl míchán pomocí ultrazvuku. Modrá řada dat reprezentuje absorbanci roztoku ihned po odebrání z lázně a jeho zchlazení. Oranžová pak absorbanci měřenou po 17 hodinách odstátí při laboratorní teplotě od odebrání z lázně, jeho zchlazení a prvního měření.



Obrázek 27: Na fotografiích A i B je zachycen roztok, ve kterém byly pokovovány vzorky H1R3t1:10. Snímek A představuje roztok bezprostředně po procesu pokovování, snímek B pak tentýž roztok po 17 hodinách od procesu pokovování.

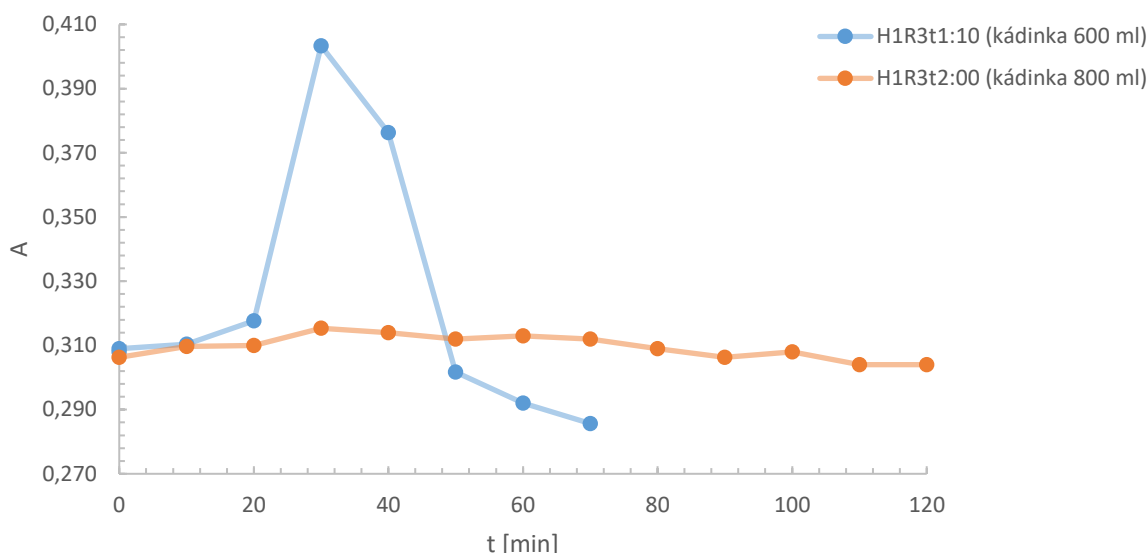
V dalším experimentu byla sledována absorbance roztoku při různých rychlostech míchání lázně. V grafu (Obrázek 28) je vynesena modrá datová řada reprezentující absorbanci

při rychlosti míchání 250 otáček velkého magnetického míchadla za minutu. Zprvu lze sledovat nárůst absorpce roztoku, kdy dosahuje absorpčního maxima v čase 10 minut. Dále pak následuje mírný pokles do 30 minuty a následný velmi prudký pokles absorpce až do konce procesu pokovování. Oranžová datová řada představuje absorpenci roztoku míchaného rychlostí 155 otáček za minutu. Zde je opět sledován postupný nárůst absorpce na počátku procesu až po dosažení absorpčního maxima v čase 30 minut. Dále absorpce roztoku klesá jen pozvolně až pod hodnotu nižší, než byla na začátku procesu.



Obrázek 28: Graf závislosti absorpce roztoku R3, obsahující hexagony H1 jako pokovující se vzorky, na čase. V obou případech proběhlo pokovování za stejných podmínek kromě rychlosti otáček velkého míchadla. Modrá data reprezentují roztok, který byl míchán rychlostí 250 otáček za minutu, zatímco oranžová data ukazují absorpenci roztoku míchaného rychlostí 155 otáček za minutu.

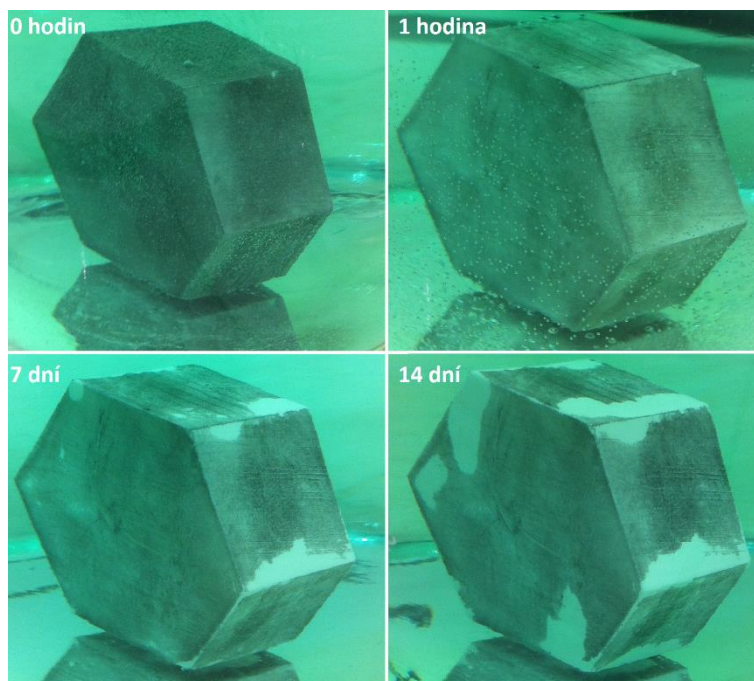
Další sledovanou proměnnou procesu pokovování byla velikost nádoby neboli skleněné kádinky, ve které pokovování proběhlo. Při stejném obsahu roztoku (400 ml) byla sledována jeho absorpce při pokovování v kádince o objemu 800 ml a 600 ml. Výsledky měření absorpce jsou prezentovány v grafu (Obrázek 29). Absorpce roztoku v 600 ml kádince na začátku procesu mírně roste, v 30. minutě je pak zaznamenán prudký nárůst, kde také absorpce dosahuje maxima. Od 50. minuty pokovování pak absorpce v čase mírně klesá, kdy na konci procesu dosahuje nejnižší hodnoty. Naproti tomu u absorpce roztoku v 800 ml kádince nelze pozorovat takto jasné trendy. Zde absorpce zpočátku jen velmi mírně roste do 30. minuty procesu. Poté nastává opět její pokles, ale v tomto případě velmi pozvolný. I tak je v závěru procesu dosaženo absorpce roztoku nižší, než byla na začátku pokovování.



Obrázek 29: Graf závislosti absorpance roztoku R3, obsahující hexagony H1 jako pokovující se vzorky, na čase. V obou případech proběhlo pokovování za stejných podmínek, se stejným objemem roztoku ($V=400$ ml), kromě velikosti nádoby (kádinky), ve které proces pokovování probíhal. Modrá data reprezentují roztok v kádince o objemu 600 ml, zatímco oranžová data ukazují absorpaci v čase roztoku v kádince o objemu 800 ml.

Poslední sledovanou proměnnou byl vliv teploty. Byl proveden dlouhodobý experiment sledování průběhu absorpce při niklování hexagonu H4a (s iniciační vrstvou) při laboratorní teplotě. Průběh rozpouštění iniciační vrstvy a depozice vrstvy niklu, lze sledovat na Obrázku 30.

- Na začátku a po jedné hodině procesu, lze na povrchu iniciační vrstvy pozorovat bublinky nasvědčující iontové výměně mezi iniciační vrstvou a roztokem.
- Na dalších dvou snímcích po 7 a 14 dnech je možné již sledovat tenký šedý povlak niklu na povrchu vzorku, který je svým odstínem odlišný od původní iniciační vrstvy. Z pořízené fotografie je to však jen těžko patrné.
- Hodnota absorpance lázně na začátku procesu je 0,296, po 7 dnech 0,301 a po 14 dnech 0,303. Tedy absorpance v průběhu pozorování nepatrně vzrůstá.



Obrázek 30: Vzorek hexagonu H4a v lázni R3 při laboratorní teplotě dobu 14 dní

V Tabulce 16 jsou uvedeny koncentrace NiSO_4 na začátku a na konci procesu pokovování u jednotlivých lázní. Nejnižší dosažená koncentrace na konci pokovování byla 14,15 g/l u vzorku H1R3t1:20. Data koncentrací posloužila pro představu, kolik NiSO_4 bylo v průběhu niklování spotřebováno na tvorbu povlaků. Důležitější pro vysvětlení celého procesu však byl její průběh (představený v podobě průběhu absorpance v grafech této kapitoly), který pomohl k vysvětlení chodu procesu a jeho optimalizaci, čemuž je věnována kapitola zaměřující se na kinetiku procesu (strana 63).

Tabulka 16: Koncentrace NiSO_4 v lázních na začátku a na konci pokovování

Lázeň vzorku	začátek [min]	koncentrace [g/l]	konec [min]	koncentrace [g/l]	Poznámky
K1R3t0:30	0	17,28	30	18,21*	250 ot./min; kádinka 800 ml; velké míchadlo
R3t0:30 (bez vzorků)	0	17,49	30	18,68*	250 ot./min; kádinka 800 ml; velké míchadlo
H1R3t1:20	0	17,38	80	14,15	250 ot./min; kádinka 800 ml; velké míchadlo
H1R3t2:00	0	17,28	120	16,98	150 ot./min; kádinka 800 ml; velké míchadlo
H1R3t1:10	0	17,38	70	16,11	155 ot./min; kádinka 600 ml; velké míchadlo
H1R3t0:50	0	16,40	50	17,45*	155 (300) ot./min; kádinka 600 ml; malé míchadlo
H1R3t1:10U	0	17,06	70	16,45	Sediment. částice = vyčeřený roztok; kádinka 600 ml

*Tyto neobvyklé hodnoty konečné koncentrace, které jsou vyšší než hodnoty koncentrace původní, budou vysvětleny v Diskuzi (strana 63).

Závěrem je vhodné doplnit komentář týkající se vzorku *HIR3t0:50* v předchozí tabulce. Lázeň byla prvních 20 minut míchána při 155 otáčkách za minutu a pak byla rychlost míchání zvýšena na 300 otáček za minutu, která byla ponechána až do konce procesu. Na průběh pokovování to však nemělo větší vliv, ukázalo se, že hlavním ovlivňujícím parametrem byla v tomto případě velikost míchadla, která nebyla dostačující a ani dvojnásobné zvýšení otáček to nevykompenzovalo.

5 DISKUZE

Následující kapitola pod názvem Diskuze uvede experimentálně dosažené výsledky prezentované v přechozí kapitole do širších souvislostí.

5.1 Iniciace reakce

Proces bezproudého pokovování nenastává na keramických vzorcích v lázni spontánně, ale je ho potřeba iniciovat, tedy poskytnout katalytický povrch, na kterém může reakce bezproudého pokovování probíhat. Pro účely niklování byly využity dva rozdílné mechanismy. Prvním bylo použití tzv. iniciačních (startovacích) tělísek a druhým využití tzv. iniciační vrstvy pro iontovou výměnu. Tyto použité mechanismy budou nyní popsány detailněji.

Mechanismus iniciačních tělísek

Iniciační (startovací) tělíska byla dvojího druhu (Obrázek 6). Po vložení iniciačních tělísek do vyhřáté lázně byl okamžitě pozorovatelný vývin bublinek vodíku u povrchu iniciačních tělísek, což oznamovalo spuštění bezproudé reakce na niklovém katalytickém povrchu startovacích tělísek. Následně pak bylo zajištěno, aby keramické vzorky na pokovování byly v kontaktu či v těsné blízkosti těchto katalytických povrchů startovacích tělísek z důvodu maximální pravděpodobnosti ulpění niklových zárodků na povrchu keramických vzorků. Celý mechanismus kinetiky reakce bude vysvětlen níže (strana 63).

Mechanismus iniciační vrstvy pro iontovou výměnu

Druhým startovacím mechanismem bezproudého pokovování bylo využití iniciační vrstvy. Iniciační vrstva složená převážně z železa (přesně složení v Tabulce 14) byla před samotnou reakcí aplikována přímo na keramický povrch vzorku. Na snímcích z elektronového mikroskopu (Obrázek 21), lze sledovat, že se jedná jen o velmi tenký povlak na povrchu vzorků, který není ve většině případů ani souvislý. Tento povlak na povrchu vzorků nemá katalytickou povahu, takže nemůže poskytovat reakci bezproudého pokovování. Nicméně po vložení vzorku do lázně zahřáté na pracovní teplotu dojde k jinému jevu. Na základě rozdílu standardních redukčních potenciálů železa a niklu dojde k iontové výměně Fe za Ni^{2+} z roztoku dle rovnice (18). Fe se tedy oxiduje na Fe^{2+} a rozpouští se v roztoku, naproti tomu se Ni^{2+} z roztoku, za přijetí elektronů Fe, redukuje na keramický povrch. Takto vzniklý nikl na keramickém povrchu vzorků má již autokatalytickou schopnost podpořit reakci bezproudého pokovování, která se tak vzápětí po iontové výměně mezi iniciační vrstvou a roztokem rozběhne. Je důležité zmínit, že čím větší je tloušťka iniciační vrstvy, tím více iontů se vymění a tím více vznikne zárodků niklu na povrchu keramiky. Tím pádem následná bezproudá reakce poběží díky většímu katalytickému povrchu rychleji. Druhou důležitou poznámkou je, že iniciační vrstva v průběhu iontové výměny zaniká a v niklových povlácích takto iniciovaných a následně vytvořených bezproudou reakcí nejsou pozorovány zbytky prvků tvořící iniciační vrstvu (viz vzorky *H1aR3t1:10* a *H2aR3t0:30* v Tabulce 13).

Iniciační vrstva jako startovací mechanismus byla využita jen u vzorků obsahujících v názvu za označením typu keramického předmětu malé písmeno *a* (např.: *H1a...*).

Porovnání startovacích mechanismů

Částice niklu jsou mechanismem iniciační vrstvy preferovaně zaneseny přímo na povrch vzorků, takže se zde již od začátku procesu vyskytují ve velkém počtu a další depozice probíhá rychleji. Zatímco v případě použití startovacích tělísek se na keramický povrch dostávají zárodky niklu jen statisticky, což trvá delší dobu a následná bezproudá reakce v důsledku menšího katalytického povrchu probíhá mnohem pomaleji. Výhodou iniciační vrstvy je tedy, že za stejný čas depozice vznikají lépe rostlé vrstvy niklu, depozice probíhá preferovaně na keramické vzorky a v roztoku nevzniká zákal v podobě částic niklu. Nevýhodou je nutnost přípravy iniciační vrstvy na povrchu (Obrázek 4), zatímco v případě startovacích tělísek jsou tělíška jen vložena do lázně a mohou být používána opakovaně. Nic méně hlavními výhodami startovacího mechanismu pomocí iniciační vrstvy je zejména rychlejší depozice niklu na vzorku, tvorba kvalitnějších vrstev a opakovaná použitelnost niklovací lázně pro více sérií vzorků, neboť v roztoku nevzniká v průběhu pokovování zákal.

5.2 Charakteristika vrstev niklu

V této podkapitole budou porovnány výsledky povahy vrstev niklu připravených v lázni R2 a R3, dále povaha vrstev při dvou odlišných iniciačních mechanismech, a nakonec vliv drsnosti povrchu keramického substrátu.

Srovnání přípravy a povahy vrstev niklu depozicí v komerční lázni R2 a vlastní lázni R3

Oba typy lázní, jak komerční R2, tak i vlastní R3, poskytovali depozici částic niklu na keramický povrch vzorků.

V případě pokovování kuliček K1 nebyl mezi oběma roztoky pozorovaný téměř žádný rozdíl. V případě kuliček K1 v komerčním roztoku R2 se okolo času 30 minut od začátku pokovování jevíly z makroskopického pohledu vrstvy niklu na povrchu kuliček jako kontinuální (Obrázek 9) a roztok samotný se začal zakalovat do šedo černa. U kuliček niklovaných v roztoku R3 došlo ke kompletnímu pokrytí keramického povrchu vrstvou niklu (Obrázek 14) a zakalování roztoku přibližně o pět minut dříve, tedy v čase 25 minut od začátku depozice (Obrázek 24). V obou případech byl tento zákal v roztoku způsoben malými, četnými částicemi niklu, volně se vznášejícími v roztoku. Ze snímků povrchu kuliček K1 na rastrovacím elektronovém mikroskopu, pak lze pouze usoudit, že oba typy vrstev jsou poměrně heterogenního charakteru a trpí defektními oblastmi, kde k depozici kovu téměř nedochází a růst částic niklu je velmi pomalý (K1R2t0:30 na Obrázku 11; K1R3t0:30 na Obrázku 15A a B).

Naopak mnohem významnější rozdíl v čase depozice se ukázal při experimentu s hexagony. Kdy v případě komerčního roztoku došlo k jeho vyčerpání přibližně po 90 minutách, tedy v polovině procesu depozice. V polovině, protože na hexagonech bylo z makroskopického pohledu pozorováno přibližně poloviční pokrytí keramického povrchu vrstvou niklu. Roztok tak musel být vyměněn za nový a celková depozice vedoucí ke kompletnímu pokrytí keramického povrchu vzorku trvala 180 minut (H1R2t3:00 na Obrázku 10). Zatímco v případě pokovování vlastním roztokem R3, které proběhlo jinak za stejných podmínek, byly hexagony kompletně pokoveny po 70 minutách od vložení do lázně (H1R3t1:10

na Obrázku 14). Tímto experimentem byly potvrzeny výsledky předchozího experimentu s kuličkami, kde rozdíl v časech depozice v odlišných roztocích byl přibližně 5 minut. Ve vlastním roztoku (R3) tedy probíhá depozice niklu na keramické vzorky rychleji než v roztoku komerčním. Na snímcích z elektronového mikroskopu pak lze sledovat opět vrstvy heterogenního charakteru i na vzorcích hexagonů (*H1R2t3:00* na Obrázku 13; *H1R3t1:10* na Obrázcích 16A a B).

Pomocí EDX analýzy bylo zjištěno, že obsah fosforu v niklových vrstvách (Tabulka 13) vzorku *K1R2t1:00* připravených v komerčním roztoku R2 se pohybuje okolo 13,6 hm.%, což je o 2 hm.% méně než obsah fosforu ve vrstvách niklu vzorku *H1R3t1:10* připraveného ve vlastním roztoku R3.

Velikosti částic niklu se ve vrstvách připravených jak v komerčním tak ve vlastním roztoku na pozorovaných vzorcích neliší, a dosahují téměř stejných hodnot (Tabulka 15). Mluvíme o porovnání hodnot vzorků kuliček *K1R2t1:00* a *K1R3t1:00*, jejichž průměry částic niklu se pohybují okolo 0,5-0,6 μm a hexagonů *H1R2t3:00* a *H1R3t1:10* s průměry částic okolo 1 μm .

Srovnání výsledného charakteru niklové vrstvy při použití iniciačních tělísek nebo iniciační vrstvy

Při pokovování keramických vzorků byly v lázni pro nastartování procesu využívány buď tzv. iniciační (startovací) tělíska nebo tzv. iniciační vrstva. Problematika a rozdíl mezi těmito dvěma způsoby byla představena v samostatné kapitole (strana 58). Nyní bude diskutována pouze výsledná povaha niklové vrstvy při použití buď iniciačních tělísek, nebo iniciační vrstvy.

Srovnány budou dva vzorky hexagonů *H1R3t1:10* (startovací tělíska) a *H1aR3t1:10* (iniciační vrstva) připravené za stejných podmínek lišících se pouze startovacím mechanismem. Na Obrázcích 16A a B je zachycena vrstva niklu vzorku *H1R3t1:10*. Na Obrázcích 18A a B je potom zachycen povlak niklu vzorku *H1aR3t1:10*. Je zřejmé, že částice niklu vzorku *H1aR3t1:10* disponují mnohem monodisperznější velikostí částic, jsou větší a srostlé do kompaktního, kontinuálnějšího povlaku než v případě *H1R3t1:10*. Průměrná velikost částic ve vrstvách niklu (Tabulka 15) je také u vzorku *H1aR3t1:10* dvojnásobná, než je tomu u *H1R3t1:10*. Ukazuje se, že za stejnou dobu depozice se startovacím mechanismem iniciační vrstvy je dosaženo výrazně větších částic tvořící souvislejší vrstvy niklu než při použití startovacích tělísek. Z makroskopického pohledu jsou také výsledné vrstvy niklu na vzorcích iniciovaných iniciační vrstvou (Obrázek 17) mnohem kovovějšího vzhledu, tedy zbarvené více do šedo stříbrna, než je tomu u vzorků iniciovaných pomocí startovacích tělísek (Obrázek 14).

Další výhodou iniciační vrstvy je, že na nedokonale pokovené místo (obsažený Al_2O_3) povrchu vzorku se dá selektivně, rychle a jednoduše po vytažení vzorku z lázně (ještě za horka) opětovně nanést iniciační vrstva. Vzorek se tak může zase obratem do lázně vložit, kdy po takovéto opravě dojde během několika minut k tvorbě vrstvy niklu i na tomto původně defektním místě.

Obsah fosforu ve vrstvách (Tabulka 13) je pak v obou případech shodný, neboť bylo v obou případech niklováno vlastním roztokem R3. Nicméně v případě vzorků startovaných pomocí iontové iniciační vrstvy, tedy H1aR3t1:10 a H2aR3t0:30, bylo očekáváno odhalení zbytku iniciační vrstvy (složení iniciační vrstvy v Tabulce 14). Tato skutečnost se nepotvrdila, protože při EDX analýze nebyla detekována přítomnost železa, mědi či kyslíku, které jsou hlavními složkami iniciační vrstvy. Naopak tato data ukazují, že se iniciační vrstva na začátku procesu v lázni zcela rozpustí, což je v souladu s literaturou [22].

Vliv drsnosti povrchu na charakter niklového povlaku

Jako první byl sledován systém: keramický povrch s vrstvou niklu na povrchu (Obrázek 20) připravený bezproudou reakcí iniciovanou pomocí iniciačních tělísek. Na vzorcích s nejjemnějším keramickým povrchem, tedy č. 1 a 2, se tvoří nesouvislé vrstvy niklu s poměrně pravidelnou tloušťkou. Na nejdrsnějším vzorku č. 5 jsou vrstvy taktéž nesouvislé, avšak nemají pravidelnou tloušťku a jsou ostrůvkového charakteru. Tvoří velké shluky narostlých částic na sobě vedle obnaženého povrchu keramiky. Nejlepší výsledky ze série poskytují vzorky č. 3 a 4. Tedy vzorky neleštěné, pouze broušené. Na těchto vzorcích lze pozorovat souvislé vrstvy o proměnné tloušťce nedosahující ani jednoho z dříve zmíněných extrémů. Lze jednoznačně říci, že nejvhodnější drsnosti povrchu Al_2O_3 pro bezproudou depozici niklu v lázni R3 při iniciaci startovacími tělísky je dosaženo diamantovým kotoučem zrnitosti 220 (vzorek č. 3, $\text{Pa} = 0,24 \mu\text{m}$) a 80 (vzorek č. 4, $\text{Pa} = 0,25 \mu\text{m}$) zrn/palec (dle Tabulky 8 a Tabulky 12).

V dalším experimentu bylo sledováno nanášení iniciační vrstvy pro iontovou výměnu na různě drsný keramický povrchu hexagonů H5 (Obrázek 21). Výsledkem je tvrzení, že čím drsnější je keramický substrát, tím více otěru na něm ulpí a iniciační vrstva je tedy silnější a plocha pokrytí větší. Z této skutečnosti pak pramení třetí pozorování. Na niklových vrstvách vzniklých bezproudou depozicí a iniciovaných iontovou výměnou v lázni lze pozorovat důsledek množství (tloušťky a pokrytí) iniciační vrstvy na povrchu keramiky před depozicí. Čím více iontů se vymění, tím více vznikne zárodků niklu na povrchu keramiky. Vzorky s malou drsností, (č. 1 a 2) a tedy i malým množstvím iniciačních ploch před depozicí (na Obrázcích 21A a B) disponují po depozici jen malým pokrytím keramického povrchu částicemi niklu, jak lze pozorovat na Obrázcích 22A a B. Zatímco další vzorky s drsnějšími povrchy, a tedy i původním lepším pokrytím iniciačních ploch disponují dobře narostlými částicemi niklu (na Obrázcích 22C až D).

Profilometrickým měřením povrchu vzorků, byl stanoven parametr Pa (Tabulka 12), jak vzniklé niklové vrstvy, tak i původního obnaženého keramického povrchu. Ukázalo se, že povrch pokrytý vrstvou niklu má vyšší hodnotu Pa , má tedy vyšší drsnost než původní keramický povrch, na který byla vrstva Ni nanášena. Avšak lze pozorovat, že u vzorků č. 1 až 4 dochází k mnohem většímu relativnímu nárůstu drsnosti, než u vzorku č. 5. U nejvyleštěnějšího vzorku (č. 1) je nárůst drsnosti způsoben tvorbou vrstvy niklu heterogenního charakteru s častými defekty na vyleštěném, hladkém keramickém povrchu, takže proměnná tloušťka deponované kovové vrstvy (v mnoha případech nesouvislá) bude mít v tomto případě zásadní vliv na výslednou drsnost. Zatímco v případě nejdrsnějšího vzorku (č. 5) již proměnná tloušťka deponované niklové vrstvy nemá na výsledný profil vzorku

(pokrytý vrstvou) takový vliv jako velmi drsný keramický povrch pod vrstvou. Nárůst drsnosti po depozici niklu není tedy tak výrazný.

Nyní je nutné okomentovat problematiku výpovědní hodnoty parametru drsnosti Pa . Ukažme si to na příkladu vzorků č. 1 a č. 2. Parametr drsnosti vzorku č. 1 je vyšší, než u vzorku č. 2, i když by měl být naopak nižší, neboť byl leštěný jemnější suspenzí. Výsledná hodnota může být v tomto případě ovlivněna zaprvé skutečností, že mezi těmito dvěma vzorky je jen malý rozdíl v drsnosti (oba byly leštěny diamantovou suspenzí). Zadruhé bylo ze studia profilů vzorků zřejmé, že povrchy vzorků nejsou absolutně rovné, ba naopak je celý měřený profil kopulovitého tvaru, v důsledku toho, kdy docházelo při leštění a broušení ke většímu zbroušení krajů vzorku než jeho středu. Zatřetí také záleží na volbě místa na vzorku, kde mohlo dojít k chybě měření v důsledku přítomného defektu vzorku či nečistotě na jeho povrchu. Tato tvrzení platí i pro malé rozdíly parametrů Pa u vzorků č. 3 a č. 4. Podstatné však je, že napříč těmito odchýlkám parametrů je možné konstatovat, že vzorky č. 1 a č. 2 dosahují nejnižší drsnosti povrchu, vzorky č. 3 a 4 pak dosahují drsností vyšších a vzorek č. 5 je, v porovnání z předešlými čtyřmi vzorky, velmi drsným povrchem. Předchozí tvrzení platí, jak pro broušený či leštěný obnažený keramický povrch, tak i pro pokovený povrch. Značně vyšší drsnost pokoveného povrchu pak potvrzuje proměnný charakter tloušťky vrstvy niklu pozorovaný na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu.

Z výše uvedeného plyne, že nejvhodnější volbou drsnosti tedy není ani hladký povrch, ale ani povrchy příliš drsný. Nýbrž povrch dostatečně drsný na to, aby na něm ulpělo potřebné množství iniciační vrstvy a aby byl výsledný profil vrstvy ovlivněn převážně vlastní proměnou tloušťkou deponované vrstvy, nikoliv však drsným charakter keramického substrátu. Při splnění výše uvedeného jsou připraveny dobře narostlé souvislé povlaky niklu pokrývající celý povrch vzorku. Následujícímu popisu odpovídají vzorky č. 3 a 4 (Obrázky 22C a D).

V neposlední řadě za zmínku stojí velikost jednotlivých částic niklu na keramickém povrchu vzorků připravených pomocí iniciační vrstvy. Tyto částice jsou mnohonásobně větší (např. Obrázek 22A) než u vzorků iniciovaných iniciačními tělísky (Obrázek 20A). Z toho plyne i lepší srůstání částic do souvislých povlaků iniciovaných iniciační vrstvou, než je tomu v prvním případě. Nejvýznamnější rozdíl v pokrytí povrchu lze pozorovat u vzorku č. 5, který bez přítomnosti iniciační vrstvy tvořil pouze ostrůvkové shluky částic niklu na povrchu keramiky (Obrázek 20E), zatímco s užitím iniciační vrstvy (která byla díky drsnosti keramického povrchu zachycena ve značném množství) tvoří souvislé vrstvy srostlých částic niklu (Obrázek 22E).

5.3 Mechanismus kinetiky procesu pokovování

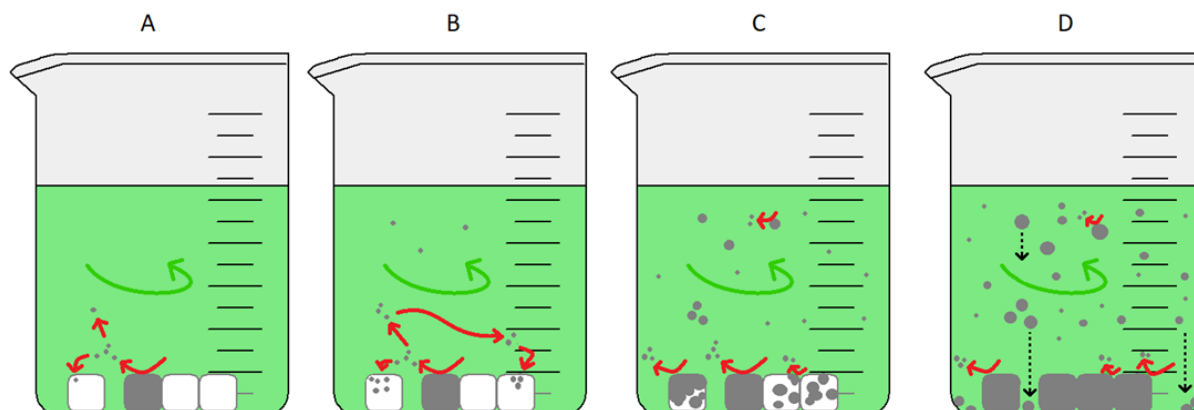
Zaznamenané změny při optimalizaci parametrů lázně pomohly k objasnění kinetiky procesu niklování. Tyto změny byly sledovány pomocí makroskopického pozorování lázně v průběhu procesu pouhým okem, spektrofotometrickým měřením a pomocí snímků poniklovaných keramických vzorků získaných na elektronovém rastrovacím mikroskopu.

Reakce bezproudé depozice začíná na autokatalytickém povrchu niklu a probíhá v roztoku, kde je také niklem dále katalyzována. Lze sledovat dva rozdílné kinetické průběhy procesu v závislosti na charakteru katalytického povrchu poskytnutého rozdílnou iniciací procesu (strana 58). Prvním způsobem je iniciace pomocí iniciačních tělísek a druhým iniciace pomocí iniciační vrstvy. Pro oba způsoby byly vytvořeny modely, na kterých bude kinetika vysvětlena.

Kinetika procesu bezproudého niklování při použití iniciačních tělísek (Kinetický model I)

Pomocí modelu na Obrázku 31 bude vysvětlen makroskopický mechanismus bezproudé depozice. Sledovanou sloučeninou v lázni je NiSO_4 , která dává lázni v kádince charakteristickou zelenou barvu a je zdrojem Ni^{2+} iontů pro vznik elementárního niklu. Dále jsou v lázni přítomna tzv. iniciační tělíska, která mají na svém povrchu niklovou vrstvu sloužící jako katalytický povrch pro chod reakce bezproudého pokovování. Tedy v tomto případě je do lázně vložen katalytický povrch externě. V neposlední řadě jsou v roztoku keramické vzorky z Al_2O_3 , které spolu se iniciačními tělisky leží neuspořádaně na dně kádinky. Nesmíme zapomenout na velké míchadlo zajišťující míchání roztoku a termočlánek měřící jeho teplotu. Při pracovní teplotě lázně začne na katalytickém povrchu probíhat reakce bezproudého pokovování, přesný popis probíhajících chemických reakcí je uveden výše (strana 14). Začátek reakce lze určit z vývoje bublin vodíku od katalytického povrchu, kde je vodík uvolňovaný jako vedlejší produkt reakce. U katalytického povrchu se tedy tvoří zárodky částic elementárního niklu, které se uvolňují do roztoku (krok A na modelu, Obrázek 31). Tyto zárodky niklu buď zůstávají volně v roztoku, nebo se zachytí na keramickém povrchu vzorků (krok B na modelu), což je podpořeno mícháním roztoku. Malé zárodky niklu však již disponují autokatalytickou schopností poskytovat reakci bezproudého pokovování, a tedy vzniku niklu na vlastním povrchu. Zárodky tímto způsobem rostou ve větší částice a také poskytují další zárodky niklu do svého okolí. Pokud se tedy více takovýchto částic nachází na keramickém povrchu, je velká pravděpodobnost, že velká část zárodků, které produkují, bude ulpívat právě na okolním keramickém povrchu. Tyto částice budou růst, až se postupně začnou dotýkat jedna druhé a tvořit větší celky a poté také souvislejší vrstvy (krok C na modelu, Obrázek 31). Nesmí být však zapomenuto na částice v roztoku. Ty jsou zpočátku velmi malé a v průběhu procesu postupně rostou. Nejsou tedy okem pozorovatelné až do doby, kdy překročí určitou velikost a objeví se v roztoku ve formě šedého zákalu (roztok po 25 a 30 minutách na Obrázku 24). Vznik zákalu je doprovázen velmi silným vývinem plynného vodíku, jako vedlejšího produktu bezproudé reakce, téměř v celém objemu roztoku. Minimálně od této chvíle by bylo vhodné začít mluvit o pokovovací lázni jako o suspenzi částic niklu v pokovovacím roztoku. Tento stav má za příčinu mnohonásobně vyšší rychlost reakce než na počátku, neboť je roztok plný volných částic

niklu s katalytickou schopností poskytovat reakci bezproudého pokovování. Díky velkému obsahu částic v roztoku je pomocí míchání dosaženo četného kontaktu mezi částicemi v roztoku a povrchem vzorků, kde se částice mohou zachytávat, což opět urychluje depozici. Dále velké částice niklu v roztoku sedimentují ke dnu kádinky, kde přispívají k depozici niklu nejen na povrch keramických vzorků, ale i na míchadlo, stěny a dno kádinky (krok D na modelu, Obrázek 31).

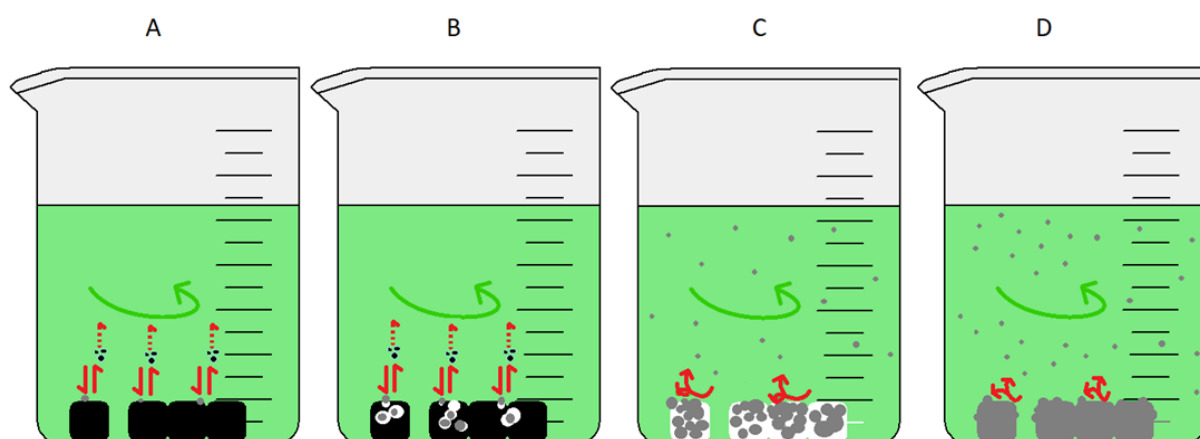


Obrázek 31.: Model kinetiky procesu bezproudého niklování při použití iniciačních tělísek. Tučná tmavě zelená šipka znázorňuje míchání roztoku, šedý předmět iniciační tělísko (hexagon) s katalytickou vrstvou niklu, bílé předměty jsou keramické vzorky, šedé kuličky jsou zárodky částic niklu, které pak tvoří souvislé šedé vrstvy niklu na povrchu vzorků.

Kinetika procesu bezproudého niklování při použití iniciační vrstvy (Kinetický model II)

Kinetický popis depozice bezproudého niklování startovaného iniciační vrstvou je znázorněn modelem na Obrázku 32. Jako v předchozím případě zelenou barvu roztoku zapříčiňuje NiSO_4 a reakce depozice niklu běží na katalytickém povrchu niklu podle stejných chemických rovnic (strana 14). Avšak v tomto případě, zde není katalytický povrch vložen externě, ale je vytvořen přímo na vzorcích, které mají být pokoveny. Před započítím samotné reakce bezproudé depozice dojde po vložení vzorků do vyhřáté lázně k iontové výměně mezi iniciační vrstvou a roztokem (krok A na Obrázku 32), jak již bylo vysvětleno (strana 58). Iniciační vrstva se v roztoku rozpouští a naproti tomu se na keramice vylučují částice niklu (krok B na modelu). Takto to probíhá, dokud veškerá iniciační vrstva není rozpuštěna. Tedy kroky A a B patří do iniciace procesu a samotné bezproudé niklování probíhá až od kroku C. Nicméně tyto první dva kroky jsou pro kinetiku procesu esenciální, a proto jsou uvedeny jako součást modelu. Nikl na povrchu keramických vzorků vzniklý iontovou výměnou je katalyticky aktivní a poskytuje reakci bezproudého niklování (krok C na modelu). Protože byl nikl díky iontové výměně vylučován preferovaně na keramické vzorky, vznikl tak velký katalytický povrch, díky kterému probíhá reakce niklování rychle. Stejně jako v prvním případě jsou zárodky niklu bezproudé reakce vylučovány jak do roztoku, tak i na povrchu keramických vzorků. Na povrchu keramických vzorků jsou však zárodky niklu zachytávány velmi snadno, protože samotný keramický povrch vzorků je již dobře pokrytý katalytickým niklem produkujícím nové zárodky niklu, které se po vytvoření okamžitě mohou zachytávat na sousedním obnaženém keramickém povrchu. Tímto způsobem je tedy za velmi krátkou

domu dosaženo kompletního pokovení keramických vzorků (krok D na modelu). Nutno podotknout, že kroky A a B jsou velmi rychlé a dohromady proběhnou v časovém intervalu okolo jedné minuty. Poté nastává nejdelší krok C a krok D je krokem finálním, kdy jsou vzorky kompletně pokovené. V průběhu kroku C jsou zárodky niklu uvolňovány také do roztoku, avšak nejsou po celou dobu reakce okem pozorovatelné. Dokonce ani na konci depozice tedy při kroku D nedochází k zákalu roztoku tvořeným volnými částicemi niklu, a tedy výrazné změně charakteru roztoku. Částice niklu, které se nezachytí na povrchu vzorků a jsou uvolňovány do roztoku, nedosáhnou kritické velikosti, kdy by byly okem viditelné. Jejich přítomnost je však detekována UV-VIS měřením (Obrázek 23), kde lze sledovat nárůst absorpance v čase způsobený právě přítomností volných částic niklu v roztoku.



Obrázek 32: Model kinetiky procesu bezproudého niklování při použití iniciační vrstvy. Tučná tmavě zelená šipka znázorňuje míchání roztoku, černé předměty znázorňují iniciační vrstvu na povrchu keramických vzorků, šedé kuličky jsou zárodky částic niklu, které pak tvoří souvislé šedé vrstvy niklu na povrchu vzorků.

Hodnocení kinetiky procesu niklování na základě spektrofotometrické analýzy

Pro pochopení kinetiky procesu bezproudého pokovování sehrála data spektrofotometrického měření významnou roli. Předtím než bude na základě spektrofotometrického měření hodnocen vliv proměnných parametrů lázně (např. vliv míchání, velikosti kádinky atd.) je nutné jen v krátkosti zmínit relevantnost dat pořízených právě tímto měřením s ohledem na optické vlastnosti lázně. Při měření absorpance roztoku je právě NiSO_4 sledovanou, opticky aktivní látkou, která dává roztoku zelenou barvu. Absorbance lázně $R3$ odpovídá přímo úměrně koncentraci NiSO_4 , tedy jeho obsahu v roztoku. Jak již bylo vysvětleno na předešlých modelech, v průběhu procesu pokovování se NiSO_4 redukuje na nikl za vzniku zárodků niklu. Tyto zárodky se objevují, jak na keramických vzorcích, tak i volně v roztoku. Zárodky v průběhu pokovování v roztoku rostou a vytvářejí větší částice niklu. Tyto částice zatím nejsou okem viditelné, ale jejich přítomnost je již detekována při měření absorpance. Dochází rozptylu a odrazu měřicího paprsku na částicích a je tak detekována vyšší absorpance, než je skutečná absorpance roztoku, která je přímo úměrná koncentraci NiSO_4 . Kvůli této skutečnosti není popis pomocí koncentrace správný, a proto jsou grafy ve výsledkové části práce uvedeny ve formě závislosti absorpance na čase (strana 50). Hodnoty koncentrací v Tabulce 16 jsou pak ovlivněny interakcí paprsku měřicího zařízení

s částicemi niklu v roztoku a nejedná se tedy o skutečnou koncentraci NiSO_4 v lázni. V případě hodnot označených v tabulce hvězdičkou je konečné hodnota koncentrace NiSO_4 dokonce vyšší než počáteční. Je totiž reálně nemožné, aby dle naměřených dat koncentrace NiSO_4 v průběhu pokovování rostla. To by popíralo průběh chemické reakce bezproudého pokovování a redukci na elementární nikl.

Naměřená data týkající se kinetických modelů jsou uvedena v grafu (Obrázek 23). Oranžová datová řada odpovídá absorbanci roztoku kuliček iniciovaných iniciačními tělísky (Kinetický model I), modrá datová řada odpovídá absorbanci roztoku kuliček iniciovaných iniciační vrstvou (Kinetický model II) a šedá datová řada odpovídá referenčnímu měření, tedy absorbanci čistého roztoku bez iniciace. Avšak i v případě referenční lázně je do roztoku za účelem měření teploty vložený termočlánek, který má na povrchu povlak niklu katalyzující reakci. Dochází tak také ke vzniku niklu a jeho uvolňování roztoku, kde je jeho přítomnost detekována spektroskopickým měřením. Toto referenční měření se tedy řídí kinetickým modelem I, kdy je katalytický povrch externě vložený. Jako referenční měření byl však tento systém ustanoven, protože reakce probíhá jen velmi pomalu a odpovídá tak pouze kroku A Kinetického modelu I (Obrázek 31).

V průběhu pokovování kuliček *K1* za použití iniciačních tělísek lze pozorovat nárůst absorbance roztoku až do cca 20 min (Obrázek 23, oranžová datová řada). Absorbance roste, protože je v roztoku stále více zárodků a částic niklu, které navíc rostou ve svých rozměrech. Maxima absorbance je dosaženo v čase 20 minut. V čase 25 minut se roztok zakalí (nastává pokles absorbance), částice niklu v roztoku jsou již tak velké, že jsou viditelné pouhým okem. Částice se v roztoku drží ve vznosu díky míchání. Protože jsou však částice velké a nikl má vysokou hustotu dochází k sedimentaci částic ke dnu kyvety ihned po odebrání roztoku pro UV-VIS měření. Pak je měřen pouze čistý roztok nad sedimentem s případnými menšími částicemi ve vznosu, které jsou okem nepozorovatelné, a hodnoty absorbance jsou tak nižší. Tento trend lze sledovat na poklesu absorbance po cca 20. minutě pokovování. Modrá datová řada absorbance náležící kuličkám *K1* za použití iniciační vrstvy, kde jsou v prvních minutách procesu do roztoku iontovou výměnou vylučovány ionty Fe^{2+} , které však na trend absorbance nemají výrazný vliv, neboť čistý roztok FeSO_4 je taktéž zelený, a tedy absorbuje v podobné oblasti vlnových délek jako NiSO_4 . K výměně iontů mezi vrstvou a roztokem dochází v poměru jedna ku jedné. Navíc je iniciační vrstva poměrně tenká, takže iontů není vyměněn dostatek k ovlivnění absorbance. Absorbance zde tedy po celou dobu procesu stoupá, protože jsou do roztoku vylučovány zárodky niklu. Příkřejší nárůst absorbance nastává od 20. do 30. minuty, kdy jde již katalytický povrch na vzorcích velký, a tak produkuje větší množství zárodků, což způsobuje další nárůst absorbance. Šedá datová řada reprezentuje absorbanci čistého referenčního roztoku, které po celou dobu depozice roste. Obdobně jako v předchozím případě tady vznikají malé zárodky niklu, které jsou uvolňovány do roztoku, a tak zvyšují absorbanci.

Takto zjištěné skutečnosti tedy znamenají, že v případě použití iniciační vrstvy je nikl v drtivé většině zachycený na vzorcích a do roztoku se uvolňuje množství odpovídající zárodkům v čistém roztoku bez iniciace. Ani v jednom ze dvou uvedených případů nevzniká v roztoku

zákal, naproti tomu v případě kuliček s iniciačními tělísky zárodky rostou do větších částic a v roztoku vzniká zákal částic (Obrázek 24) následovaný poklesem absorbance.

Vliv způsobu míchání

Pozorované byly vlivy třech různých způsobů míchání, a to pomocí velkého míchadla, malého míchadla a pomocí ultrazvuku.

Při použití velkého míchadla byl vizuálně pozorován začátek šednutí roztoku okolo 25. minuty, ve 28. minutě byl roztok již kompletně zašedlý. UV-VIS měření pak zešednutí roztoku zaznamenalo prudkým nárůstem absorbance (Obrázek 25). Dále tedy niklování probíhalo v zašednutém roztoku. V čase 50 minut byly hexagony *H1* téměř celé pokryté vrstvou niklu a po hodině pokovování již téměř hotové vzorky pokovovaných hexagonů doprovázely v roztoku všudypřítomné velké částice niklu. Tato situace opět odpovídá poklesu absorbance v důsledku sedimentace velkých částic a vyčerení měřeného roztoku v kyvetě. Zástupce takto připravených, zcela pokovených hexagonů *H1R3t1:10* je prezentovaný na fotce (Obrázek 14) a detailní struktura niklové vrstvy pak na Obrázcích 16A a B.

Naopak při použití malého míchadla k pozorovatelné tvorbě vrstev niklu a zešednutí roztoku nedošlo. Z toho důvodu byl experiment předčasně ukončen po 50 minutách. Následně bylo analyzováno, že absorbance roztoku s malým míchadlem (oranžová datová řada na Obrázku 25) roste jen velmi pomalu v porovnání s roztokem obsahující velké míchadlo, a tak celý proces pokovování probíhal výrazně pomaleji. Z tohoto experimentu tedy nevzešli žádné pokovené keramické vzorky.

Při použití ultrazvuku k míchání roztoku došlo v průběhu depozice ke kompletnímu zčernání roztoku (Obrázek 27A), které bylo doprovázeno prudkým nárůstem absorbance (modrá datová řada, Obrázek 26). V roztoku vznikly velmi jemné částice niklu, které nejsou jednotlivě pouhým okem rozeznatelné. Zcela černý roztok po 17 hodinách sedimentoval do velmi jemné a tenké vrstvy na dně kádinky (Obrázek 27B), z které se okamžitě při sebemenším promíšení dostávaly částice do vzhledu. Sedimentovaný roztok byl přefiltrován a částice, které ulpěly na filtru byly po vysušení analyzovány na SEM. Následně byl změřen průměr těchto částic, který byl určen na $0,50 \pm 0,06 \mu\text{m}$. Částice niklu v roztoku jsou tedy stejné velikosti jako částice ve vrstvách na vzorcích připravovaných v této lázni (viz vzorek *H1R3t1:10U* v Tabulce 15). Zástupce hexagonů *H1R3t1:10U* pokovených v této lázni je prezentovaný na Obrázku 14. Detailní struktura niklové vrstvy tohoto hexagonu je na Obrázcích 16C a D.

V důsledku třepavého míchání ultrazvukem jsou jak částice v povlaku na vzorcích, tak i částice v roztoku velmi malé s úzkou distribucí velikosti částic. Můžeme tedy konstatovat, že zárodky vzniklé na začátku niklování rostou v ultrazvukové lázni podobnou rychlostí. Proces proběhl při teplotě cca 80 °C (z důvodu limitace instrumentálního vybavení). Dá se tedy předpokládat, že při vyšší teplotě, odpovídající ideální pracovní teplotě lázně, (90-95 °C) by bylo dosaženo větších částic se zachováním úzké distribuce jejich velikosti.

Jak již bylo zmíněno, tak na hexagonech niklovaných v lázni s malým magnetickým míchadlem nevznikaly pozorovatelné vrstvy kovu, takže nebyly připraveny žádné vzorky. Na Obrázku 14 jsou tedy vedle sebe pouze dva zbývající vzorky hexagonů, které byly

připraveny v lázni *R3* rozdílným způsobem míchání. Jedná se o *H1R3t1:10* (velké magnetické míchadlo) a *H1R3t1:10U* (ultrazvuk). Vrstvy niklu na obou vzorcích se jeví makroskopicky souvislé, kromě místa vrcholu kopule hexagonu vzorku *H1R3t1:10U*. Samotný vrchol kopule hexagonu je ne zcela pokovený, protože po dobu celé depozice byl v kontaktu se dnem kádinky. V této oblasti vzorku lze také sledovat, jemnou makroskopickou dráhovitou strukturu niklového povlaku na vrcholu kopule hexagonu zapříčiněnou třepavým pohybem hexagonu v lázni při míchání ultrazvukem. Mnohem větší rozdíly v charakteru vrstvy lze pozorovat při detailnějším pohledu prostřednictvím elektronového rastrovacího mikroskopu. Na Obrázcích 16C a D je povrch vzorku *H1R3t1:10U*, kde jsou částice výrazněji menší a souvisleji pokrývají reliéf původního keramického povrchu než částice vzorku *H1R3t1:10* na Obrázcích 16A a B. Tabulka 15 ukazuje velikosti částic niklu ve vrstvách. Vzorek *H1R3t1:10U* připravený v ultrazvukové lázni disponuje poloviční velikostí částic s užší distribucí jejich velikostí, než vzorek *H1R3t1:10*. Na konci pokovování bylo v obou lázních pozorované zakalení roztoku. V ultrazvukové lázni nebyly jednotlivé částice kvůli malé velikosti rozeznatelné (Obrázek 27A), zatímco v roztoku míchaného velkým míchadlem byly jednotlivé částice jasně pouhým okem viditelné. Výhodou ultrazvukové lázně je úzká distribuce velikostí niklových částic ve vrstvách zajišťující poměrně pravidelný charakter vrstvy. Její nevýhodou je pak nekompletní pokovování části keramického vzorku v místě, kde je vzorek v kontaktu s kádinkou a složitější instrumentace procesu, než je tomu v lázni míchané pomocí velkého magnetického míchadla. I tak je míchání ultrazvukem rozumnou alternativou k míchání roztoku velkým míchadlem.

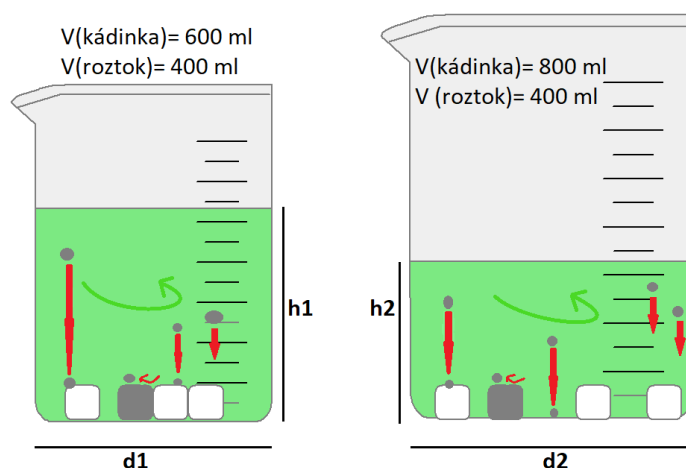
Vliv rychlosti míchání

Z grafu (Obrázek 28) měření absorpance při dvou různých rychlostech míchání velkým magnetickým míchadlem by se mohlo zdát, že míchání při rychlosti 250 otáček je výhodnější (modrá datová řada), protože absorpance roztoku prudce klesá, což nasvědčuje rychlému spotřebovávání NiSO_4 . V důsledku vysokých otáček míchání však dochází k nadměrnému kontaktu míchadla a pokovovaných tělísek. To má za následek odloukání kousků niklu z povrchu vzorků do roztoku. Nemůže tak dojít ke kompletní depozici niklu na povrch vzorku. Naproti tomu se takto obouchané částice dostávají do roztoku, kde na nich probíhá niklovací reakce a částice rostou. Důsledkem je kromě primární preferované depozice niklu na keramické vzorky také nekontrolovatelné pokovování kádinky a míchadla. Niklování tak probíhá nekontrolovaně v celém objemu roztoku, kvůli nadměrné přítomnosti částic niklu a tato skutečnost se výrazně podepisuje na prudkém poklesu absorpance roztoku.

Oranžová datová řada v grafu (Obrázek 28) odpovídá absorpaci roztoku míchaného velkým magnetickým míchadlem při 155 otáčkách za minutu. Roztok je čirý a po počátečním nárůstu absorpance, pak od času 3 minut absorpance pozvolně klesá. Rychlost 155 otáček za minutu je tedy lepším řešením, ačkoli je proces depozice vrstvy na vzorky pomalejší, než v prvním případě. Při otáčkách míchadla 155 otáček za minutu je však proces lépe kontrolovatelný a nedochází k nadměrnému odlupování niklu ze vzorků zpět do roztoku.

Vliv velikosti kádinky

Překvapivě se ukazuje, že i velikost nádoby čili skleněné kádinky má na proces pokovování zásadní vliv. Experimentálně podložena byla tato skutečnost měřením absorpance roztoku o objemu 400 ml, jednou v kádince o objemu 600 ml a podruhé v kádince o objemu 800 ml. Tato data jsou vynesena v grafu (Obrázek 29). V roztoku v kádince o objemu 600 ml (modrá datová řada v grafu) probíhala depozice niklu na vzorky mnohem rychleji než v případě druhém. V intervalu 25-28 minut od začátku depozice roztok zešedl a v čase 50 minut již byly hexagony téměř celé pokryté vrstvou niklu. Depozice byla ukončena po 70 minutách, kdy byly vzorky hexagonů kompletně pokoveny a v celém objemu roztoku byly pozorovány velké částice niklu. V případě větší kádinky nedocházelo k zašednutí roztoku, ale nikl se kromě vzorků na dně deponoval také na dno kádinky.



Obrázek 33: Model procesu niklování pro dvě kádinky s odlišným objemem, ale obsahujícím stejné množství roztoku. Tučná zelená šipka znázorňuje míchání roztoku, šedý předmět iniciační tělísko (hexagon), bílé předměty jsou keramické vzorky, šedé kuličky jsou zárodky částic niklu a tučné červené šipky znázorňují sedimentaci částic.

Na modelu (Obrázek 33) lze sledovat, že v kádince o objemu 600 ml je menší dno ($d1 < d2$) a roztok o objemu 400 ml tak sahá do větší výšky ($h1 > h2$) než v případě kádinky o objemu 800 ml. Červené šipky znázorňují sedimentaci částic niklu, které se nachází v roztoku, ke dnu kádinky. Nákres je pouze ilustrativní. Tyto částice nejsou okem viditelné a také nesedimentují po přímých drahách ke dnu, neboť je roztok míchán. Důležité však je, že v případě 600 ml kádinky se dnem o rozměrech $d1$ pokrývají keramické vzorky téměř celé dno kádinky částice niklu tedy dosedají především na povrch vzorků. Zatímco v případě 800 ml kádinky se dnem o rozměrech $d2$ nezaplňují keramické vzorky dno dostatečně a velká část částic niklu na vzorky vůbec nedopadne. Tedy v případě 600 ml kádinky je mnohem větší pravděpodobnost, že se částice niklu z roztoku zachytí na keramickém povrchu vzorku, a proto v tomto případě dochází k lepšímu pokovení vzorků.

Vliv teploty lázně

Při experimentu testování možnosti poniklování vzorku *H4a* (hexagonu s iniciační vrstvou na povrchu) při laboratorní teplotě byl sledován trend mírného nárůstu absorpance roztoku po celou dobu měření. To dle dříve vysvětlených zkušeností znamená, že proces bezproudé depozice probíhá. Tato skutečnost byla dále makroskopicky pozorována na povrchu vzorku *H4a* (Obrázek 30). Po prvních 7 dnech trvání procesu (třetí snímek) je dosaženo velmi tenké vrstvy niklu na povrchu vzorků. Naopak po 14 dnech od vložení vzorku do lázně (čtvrtý snímek) lze sledovat zpětné rozpouštění jemné niklové vrstvy z povrchu vzorku do roztoku pravděpodobně z důvodu ustanovování rovnováhy mezi Ni^{2+} rozpuštěnými v roztoku a Ni na povrchu vzorku.

Lze tedy konstatovat, že proces probíhá již při laboratorní teplotě, avšak velmi dlouhou dobu a s výsledkem neúplné a jen velmi tenké vrstvy niklu. Naproti tomu stejně iniciovaný vzorek *H4a* připravený při optimální pracovní teplotě lázně dosahuje kompletní a mnohonásobně tlustší vrstvy niklu již po 30 minutách niklování (Obrázek 17B). Tyto experimentální výsledky ukazují, že kinetika bezproudého niklování je vysoce závislá na teplotě. Proto je v literatuře uvedená optimální pracovní teplota lázně *R3* 90-95 °C (Tabulka 10) [21], jakožto nejvyšší teplota pod teplotou varu lázně, kdy ještě nedochází k varu, a tedy k rychlému odpařování lázně. Závěrem je tedy nutné upřesnit, že lázeň je použitelná i za nižších teplot než je pracovní teplota uvedená v literatuře, ale při nižších teplotách bude reakce probíhat nižší rychlostí.

Optimální nastavení lázně R3 pro bezproudé pokovení keramických těles

Vhodné nastavení niklovací lázně při použití iniciačního mechanismu startovacích tělísek je uvedeno v Tabulce 17. Avšak proces iniciovaný startovacími tělísky není vhodný pro velké keramické vzorky typu *H2* a *H4*, kde nedochází k dostatečné depozici niklu na povrch těchto vzorků.

Tabulka 17: Optimální nastavení parametrů procesu pokovení při iniciaci startovacími tělísky

typ keramických vzorků	H1, H3, H5
počet vzorků	4 až 5
teplota [°C]	90 – 95
míchadlo	velké
rychlost míchání [ot. /min]	155
objem roztoku [ml]	400
objem kádinky [ml]	600
čas [min]	70

Nastavení parametrů lázně při použití startovacího mechanismu iniciační vrstvy je pak představeno v Tabulce 18. Parametry míchadla, objemu roztoku a kádinky jsou odlišné pro malé (*H1*, *H3* a *H5*) a velké (*H2* a *H4*) keramické vzorky.

Tabulka 18: Optimální nastavení parametrů procesu pokovení při iniciaci iniciační vrstvou

typ keramických vzorků	H1, H3, H5	H2, H4
počet vzorků	5	5
teplota [°C]	90 – 95	90 – 95
míchadlo	malé	velké
rychlost míchání [ot. /min]	200	200
objem roztoku [ml]	400	1000
objem kádinky [ml]	800	2000
čas [min]	70	30

Oba typy nastavení (Tabulka 17 a Tabulka 18) vykazují dobrou reprodukovatelnost. Lepší výsledné povlaky vzorků jsou pak dosaženy při podmínkách iniciace iniciační vrstvou a k tomu náležitěmu nastavení lázně. Za stejnou či kratší dobu depozice je tak dosaženo niklových vrstev vyšší kvality. Také vzorky velkých hexagonů, které není možné prvním způsobem poniklovat, jsou při těchto podmínkách lázně pokoveny během 30 minut.

Srovnání experimentálně dosažených výsledků s literaturou

Rychlost bezproudého pokovování je mimo jiné jednoznačně ovlivněna typem substrátu, na který je nikl deponován. Tedy depozice na keramický substrát probíhá pomaleji nežli na substrát kovový. U keramického substrátu musí být katalytický povrch poskytující reakci externě dodán, a to buď formou vložení iniciačních tělísek disponující katalytickým povrchem do roztoku, nebo iontovou výměnou mezi iniciační vrstvou na povrchu keramického substrátu a roztokem za tvorby katalytického povrchu přímo na keramickém substrátu. Zatímco v případě kovu může být samotný kov katalyzátorem bezproudé reakce

nebo v dalším případě je katalytický povrch poskytující reakci vytvořen záhy po vložení kovového vzorku do lázně. Zde samozřejmě záleží, o jaký kov se jedná [22].

U vzorků disponujícími nejkvalitnějšími povlaky niklu, tedy *H2aR3t0:30* (při použití iniciační vrstvy) bylo v měřené oblasti dosaženo průměrné tloušťky vrstvy přibližně 10 μm za 30 minut depozice v lázni. To je tedy pomalejší rychlost depozice, než je uváděna v literatuře pro stejné složení lázně, kde však depozice probíhá na referenční kovový substrát. V literatuře je inzerována depoziční rychlost 30 $\mu\text{m}/60\text{ min}$ [21]. Otázkou samozřejmě je, jak se rychlost depozice v průběhu pobytu vzorku v lázni mění, neboť v průběhu procesu vzniká nový katalytický povrch a reakce by měla běžet rychleji. Nutno také podotknout, že tloušťka vrstvy niklu byla měřena pouze v náhodně vybrané oblasti vzorku a její hodnota se může na jiných místech vzorku lišit. S výše uvedenou problematikou depoziční rychlosti samozřejmě souvisí výsledná doba, kterou musí vzorek v lázni strávit, aby bylo dosaženo vrstvy určité tloušťky. Ta tedy bude při nižších rychlosti depozice delší u keramických vzorků, než je tomu v literatuře [17, 21, 22].

EDX analýzou vzorků byla přítomnost fosforu v niklových povlacích určena průměrně na 16 hm.% (Tabulka 13). Snížením pH roztoku by dle literatury mohlo být dosaženo snížení jeho obsahu ve vrstvách [22]. Obsah fosforu ve vrstvách však nebyl předním zájmem této práce, z toho důvodu neproběhla v tomto směru optimalizace složení lázně. Optimalizace složení by mohla vést například cestou náhrady kyseliny octové, jinou karboxylovou kyselinou s více funkčními karboxylovými skupinami nebo přidavkem pufracího činidla [22].

6 ZÁVĚR

Studiem a řízením procesu bezproudé depozice bylo dosaženo souvislých uniformních povlaků niklu na povrchu keramických (Al_2O_3) vzorků různých rozměrů a drsností. Niklové vrstvy dosahovaly proměnné tloušťky od 5,5 do 12,9 μm a disponovaly dobře narostlými zrny o velikosti okolo 2,2 μm . Obsah fosforu ve vrstvách niklu byl stanoven na 16 hm.%. Úroveň drsnosti keramického substrátu ovlivňuje výsledný charakter nanesené vrstvy niklu, takže se jako optimální jeví hodnota Pa 24 a 25 μm , přičemž nižší hodnoty drsnosti vedou ke špatnému ulpívání iniciační vrstvy. Na druhou stranu příliš vysoká drsnost vede sice k uspokojivému pokrytí povrchu keramického vzorku iniciační vrstvou, ale především k tvorbě nerovnoměrného povlaku niklu při následné bezproudé depozici. Drsnost výsledného profilu kovové vrstvy po depozici je vyšší než drsnost původního keramického povrchu, což je jednoduše vyjádřeno relativním nárůstem parametru Pa.

Po rešerši literatury a výběru kompozice byla v laboratoři připravena niklovací lázeň obsahující ve vodném roztoku rozpuštěný $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a CH_3COOH (80%). Mezi sledované parametry procesu pokovování patřil způsob iniciace, způsob míchání, rychlost míchání, velikost reakční nádoby (kádinky) a teplota. Vlivy proměnných parametrů lázně byly sledovány a v závislosti na experimentálních výsledcích bylo jejich nastavení upraveno za účelem dosažení kompletního pokovení keramických vzorků. Jako nejvhodnější způsob manipulace procesu bezproudého pokovování na povrch keramického substrátu se ukázaly dva způsoby iniciace reakce, pomocí tzv. iniciačních tělísek nebo pomocí iniciační vrstvy pro iontovou výměnu. V prvním případě byla iniciační tělíska disponující katalytickým povrchem niklu vložena externě do lázně spolu se vzorky. Ve druhém případě byla přímo na povrch keramických vzorků nanесena tenká iniciační vrstva. Po vložení vzorků do roztoku proběhla iontová výměna, kdy se iniciační vrstva v roztoku rozpustila výměnou za redukci Ni^{2+} na elementární nikl, který se vyloučil přímo na povrch vzorků. Takto vzniklý nikl byl již katalytické povahy. Lepší kvality výsledných vrstev niklu bylo dosaženo v případě iniciace za využití iniciační vrstvy pro iontovou výměnu.

Nejvhodnějším způsobem míchání bylo míchání pomocí magnetického míchadla na dně kádinky o rychlosti 200 otáček za minutu. Objem a tvar kádinky musel být volen vždy s přihlédnutím k objemu roztoku a především k použitým vzorkům tak, aby bylo dno kádinky dostatečně pokryto vzorky, vzorky byly kompletně ponořeny v lázni a byl nad nimi zaručen prostor volného roztoku. Pracovní teplota lázně byla použita v intervalu 90-95 °C, kdy probíhá proces depozice rychle a nedochází ještě k varu a rychlému odpařování lázně. Proces se při optimálním nastavení lázně vyznačuje velmi dobrou opakovatelností, dobrou kvalitou výsledných vrstev niklu na Al_2O_3 substrátu, časovou a finanční nenáročností.

Byly vytvořeny dva kinetické modely popisující průběh procesu pokovování v závislosti na zvoleném iniciačním mechanismu.

Kinetický model I popisuje situaci při iniciaci reakce pomocí startovacích tělísek. Zde dochází v blízkosti katalytického povrchu k vylučování částic elementárního niklu do roztoku, kde se následně vlivem míchání náhodně pohybují. Část niklu tak zůstává

v roztoku a část se zachytí na povrchu keramických vzorků. Postupem času reakce je na povrchu vzorku zachyceno více částic niklu. Tyto částice mají také katalytickou schopnost podporovat reakci bezproudé depozice, a tedy produkují další nikl u svého povrchu. Pravděpodobnost zachytu takto vzniklých částic na tom samém vzorku je tedy větší než na začátku. Mimo jiné také částice niklu plovoucí v lázni v průběhu procesu rostou do podoby okem viditelného zákalu. Po dosažení určité velikosti je již ani míchání neudrží ve vznosu a klesají ke dnu.

Kinetický model II popisuje situaci, kdy je reakce iniciována pomocí iontové výměny na povrchu vzorků. Iontovou výměnou se tedy vyloučí elementární nikl přímo na povrch vzorků, kde tímto způsobem vzniká katalytický povrch podporující další reakci bezproudého pokovování. Nově vzniklé částice niklu jsou pak preferovaně zachytávány na povrchu téhož vzorku, kde se spojují ve větší celky, dále rostou, a do roztoku se jich tolik neuvolňuje. Proces nedojde do stádia, kdy by byly v roztoku okem viditelné částice niklu, naopak roztok je i po několika hodinách depozice stále čirý. Kinetickými modely jsou popsány dva možné způsoby manipulace procesu, z nichž se prakticky osvědčil především průběh dle Kinetického modelu II.

7 REFERENCE

- [1] PTÁČEK A KOLEKTIV, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, c1999, s. 349. ISBN 80-7204-130-4, s. 247.
- [2] KINGERY, W. D. *Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics*. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, c1984. ISBN 0916094626.
- [3] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [4] The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1999, **1999**(146), 15 [cit. 2018-10-21].
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775798007985>
- [5] PTÁČEK A KOLEKTIV, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, c1999, s. 349. ISBN 80-7204-130-4, s. 251.
- [6] Alumina, Experimental Physico-chemical Properties.
<Http://www.chemspider.com/> [online]. Royal Society of Chemistry 2015, 2015 [cit. 2018-10-21]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8164808.html>
- [7] GREWOOD, N.N a A EARNSHAW. *Chemie prvků II*. Přeložil František JURŠÍK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [8] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [9] MOND, Ludwig, Carl LANGER a Friedrich QUINCKE. L.—Action of carbon monoxide on nickel. *J. Chem. Soc., Trans* [online]. 1890, **57**, 749-753 [cit. 2018-10-22]. DOI: 10.1039/CT8905700749. ISSN 0368-1645. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CT8905700749>
- [10] Nickel (Ni) - Properties, Applications. In: *AZO MATERIALS* [online]. AZoNetwork, 2000 [cit. 2018-10-22]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=617>
- [11] REED, Roger C. *The superalloys: fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-0-521-85904-2.
- [12] DURAND-CHARRE, Madeleine. *The Microstructure of superalloys*. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, c1997. ISBN 90-5699-097-7.
- [13] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [14] CANTOR, B., Fionn DUNNE a Ian STONE. *Metal and ceramic matrix composites: an Oxford-Kobe materials text*. Philadelphia: IOP Pub., c2004. ISBN 0-7503-0872-9.
- [15] ROSSO, M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2006, **175**(1-3), 364-375 [cit. 2018-10-26]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092401360500419X>

- [16] YÖNETKEN, Ahmet. Fabrication of Electroless Ni Plated Fe–Al₂O₃ Ceramic–Metal Matrix Composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals* [online]. 2015, **68**(5), 675-681 [cit. 2018-10-26]. DOI: 10.1007/s12666-014-0497-1. ISSN 0972-2815. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12666-014-0497-1>
- [17] KREJČÍK, Vladimír. *Povrchová úprava kovů I pro 2. ročník středních odborných učilišť*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [18] ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. ISBN 0198557302, s. C20.
- [19] KREJČÍK, Vladimír. *Povrchová úprava kovů I pro 2. ročník středních odborných učilišť*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, s. 127.
- [20] Bezprouté chemické niklování: Základní principy, Technická specifikace. In: *ELCHEMCo* [online]. 2018 [cit. 2018-03-12]. Dostupné z: <http://www.elchemco.cz/zbozi/240/bezproute-chemicke-niklovani/>
- [21] KREJČÍK, Vladimír. *Povrchová úprava kovů I pro 2. ročník středních odborných učilišť*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, s. 128.
- [22] MALLORY, Glenn O. a Juan B. HAJDU. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Orlando, Fla.: The Society, 1990. 575 s ISBN 0936569077.
- [23] HRSTKA, Jan a Bohumil MÍŠEK. *Koroze a povrchová úprava kovů*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1973, s. 128-129.
- [24] BRENNER, A. a G. E. RIEDDELL. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1946**, 37, 31-34.
- [25] BRENNER, A. a G. RIEDDELL. Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1947**, 39, 5, 385-395.
- [26] MARTYAK, N.M. a J. LOU. Limitations of Nickel Hypophosphite Electroless Nickel Processes. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2001, **79**(5), 278-282 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1205/095758201753189712. ISSN 09575820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582001709718>
- [27] GUTZEIT, G. *Plating and Surface Finishing*. 1959, roč. 46, s. 1158, 1275, 1377.
- [28] HERSCH, P. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1955-1956. London: The Institute of Metal Finishing, v. ISBN 0020-2967
- [29] LUKES, R.M. *Plating and Surface Finishing*. 1964, roč. 51, s. 969
- [30] CAVALLOTTI, P. a G. SALVAGO. Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite II. Characteristics of the process. *Electrochimica Metallorum*. 1968, roč. 3, s. 239-266.
- [31] J.P. Randin a H.E. Hintermann, *J. Electrochem. SOC.*, s. 117,160 (1970)
- [32] Role of Glycine as a Complexing Agent in Nickel Electrodeposition from Acidic Sulphate Bath. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* [online]. 2015, (10) [cit. 2018-08-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282159156_Role_of_Glycine_as_a_Comple_xing_Agent_in_Nickel_Electrodeposition_from_Acidic_Sulphate_Bath?enrichId=rgre_q-7658db338fea34bc1e4582c6f2f602bb-

XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI4MjE1OTE1NjtBUzoyOTcwNTU2ODA1
MTYwOTZAMTQ0NzgZNTAwMTgyNQ%3D%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCo
verPdf

- [33] MCMULLAN D. *Scanning electron-microscopy* 1928-1965. [online] Scanning 1995, 17: 175-185, ISSN 0161-0457. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sca.4950170309>
- [34] SMITH, K C A a C W OATLEY. The scanning electron microscope and its fields of application. *British Journal of Applied Physics* [online]. 1955, 6(11), 391-399 [cit. 2018-10-30]. DOI: 10.1088/0508-3443/6/11/304. ISSN 0508-3443. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0508-3443/6/i=11/a=304?key=crossref.fe3f133081449394732d739bb729e03c>
- [35] SUZUKI E. *High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium*. Journal of Microscopy-Oxford 2002, 208: 153-157.
- [36] PAEPEGAEY AM, BARKER ML, BARTLEE DW, MISTRY M, WEST NX, HELLIN N, BEOWN LJ, , et al. *Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy*. Dental Materials 2013, 29: 1265-1272
- [37] GILMOUR KR, PAUL SJ, BOYD MR, ASHBRIDGE MTJ, LEACOCK AG. *Modified 2D stylus profilometry and its application to frictional analyses in sheet metal forming operations*. Tribology International 1999, 32: 553-558
- [38] SKOOG, Douglas A, F. James HOLLER a Stanley R CROUCH. *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, c2007. ISBN 9780495012016.
- [39] SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie II*. Brno: Vysoké učení technické, 1995. ISBN 80-214-0659-3.
- [40] ALUMINIUM OXIDE - balls [online]. [cit. 2018-08-06]. Dostupné z: https://www.muehlmeier.de/fileadmin/user_upload/EN/grinding/produktinformation/muehlmeier_en_alox_995_999.pdf
- [41] Bezproudé chemické niklování. *ELCHEMCo spol. s.r.o.* [online]. 2018 [cit. 2018-12-24]. Dostupné z: <http://www.elchemco.cz/zbozi/240/bezproude-chemicke-niklovani/>
- [42] *Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters*. International Organization for Standardization, 1997-04.

8 PŘÍLOHY

Tabulka 19: Všechny použité keramické vzorky, povrchové úpravy a nastavení lázně

název vzorku	typ; počet [ks]	povrchová úprava	roztok	teplota lázně [°C]	doba pokovení [min]	iniciační mechanismus	způsob míchání	otáčky [ot./min]	V _{roztok} [ml]; V _{kádinka} [ml]
K1R2t1:00	K1; 40	odmaštění	R2	99	60	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	200	375; 600
H1R2t3:00	H1; 10	odmaštění	R2	99	180	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	200	375; 600
K1R3t0:20	K1; 10	odmaštění	R3	93	20	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 600
K1R3t0:30	K1; 10	odmaštění	R3	93	30	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	250	400; 800
K1aR3t0:30	K1; 10	iniciační vrstva	R3	93	30	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	250	400; 800
H1R3t1:14	H1; 4	odmaštění	R3	93	74	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 600
H1R3t1:20	H1; 4	odmaštění	R3	93	80	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	250	400; 800
H1R3t2:00	H1; 4	odmaštění	R3	93	120	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 800
H1R3t1:10	H1; 4	odmaštění	R3	93	70	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 600
H1R3t0:50	H1; 4	odmaštění	R3	93	50	startovací tělíska	malé mg. míchadlo	155, 300	400; 600
H1R3t1:10U	H1; 4	odmaštění	R3	70-80	70	startovací tělíska	ultrazvuk	-	400; 600
H1aR3t1:10	H1; 4	iniciační vrstva	R3	93	70	iniciační vrstva	malé mg. míchadlo	200	400; 800
H2R3t2:00	H2; 4	odmaštění	R3	93	120	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	100	1000; 2000
H2aR3t1:10	H2; 2	iniciační vrstva	R3	93	70	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H2aR3t1:00	H2; 2	iniciační vrstva	R3	93	60	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H2aR3t0:45	H2; 6	iniciační vrstva	R3	93	45	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H2aR3t0:30	H2; 6	iniciační vrstva	R3	93	30	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H3R3t1:14	H3; 4	odmaštění	R3	93	70	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 600
H4aR3t0:35	H4; 4	iniciační vrstva	R3	93	35	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H4aR3t0:30	H4; 4	iniciační vrstva	R3	93	30	iniciační vrstva	velké mg. míchadlo	200	1000; 2000
H4aR3t336	H4; 1	iniciační vrstva	R3	20	20160	iniciační vrstva	-	-	400; 800
H5R3t1:10	H5; 5	broušení, leštění	R3	93	70	startovací tělíska	velké mg. míchadlo	155	400; 600
H5aR3t1:10	H5; 5	iniciační vrstva	R3	93	70	iniciační vrstva	malé mg. míchadlo	200	400; 800